29

Série : B
N° d'ordre : 5
N° de série : 4

N° d'enregistrement au CNRS
A.O. 3778

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BREST

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice LE DÉMÉZET

Contribution à l'étude des réactions en solution dans le diméthylsulfoxyde

Soutenue le 17 Février 1970
devant la commission d'examen

M. P. SAUMAGNE — Président

M. G. CHARLOT
M. D. PELTIER — Examinateurs
Mme J. COURTOT-COUPEZ

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545806_0004

Série : B

N° d'ordre : 5

N° de série : 4

N° d'enregistrement au CNRS

A.O. 3778

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BREST

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice LE DÉMÉZET

Contribution à l'étude des réactions en solution dans le diméthylsulfoxyde

Soutenue le 17 Février 1970

devant la commission d'examen

M. P. SAUMAGNE		Président
M. G. CHARLOT	(	
M. D. PELTIER	)	Examinateurs
Mme J. COURTOT-COUPEZ	(	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

FACULTE DES SCIENCES DE BREST

DOYEN	M. QUERRE Julien	
PROFESSEURS	M. JOHANNIN Pierre	T (Physique)
	M. TESTE Jean	T (Chimie)
	M. DIDIER Jean	T (Géologie)
	M. PERESSE Joseph	T (Physique)
	Mme MOREAU Mireille	TP (Biologie Végétale)
	M. SAUMAGNE Pierre	T (Chimie)
PROFESSEURS sans Chaire	Mme JOHANNIN-GILLES Andrée	(Physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline	(Biologie Animale)
	M. SERPOLAY Roger	(Physique)
MAITRES DE CONFERENCES	Mme GENIN-GAUCHER	(Physique)
	M. GENIN Robert	(Physique)
	M. COURTOT Pierre	(Chimie)
	Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline	(Chimie)
	M. GUERCHAIS Jacques	(Chimie)
	M. QUIVY Denis	(Physique)
	M. PICART Elie, Jacques	(Physique)
	M. LUCAS Albert	(Biologie Animale)
	M. STURTZ Georges	(Chimie)
	M. BABIN Claude	(Géologie)
	M. BERTHE Guy	(Mathématiques)
	M. PEYRAUD Claude	(Physiologie Animale)
	M. PENOT Michel	(Physiologie Végétale)
	M. PELHATE Joseph	(Biologie Végétale)
	M. LAURANSAN Jacques	(Chimie)
	M. BROISE Michel	(Mathématiques)
	M. GRAVELLE Michel	(Géologie)
	M. WOLFF Claude	(Physique)
	M. RENOUX André	(Physique)
	M. BRUTER Claude	(Mathématiques)
CHARGE D'ENSEIGNEMENT	M. GUILLEVIN Claude	(Mathématiques)
ATTACHE PRINCIPAL D'ADMINISTRATION UNIVERSITAIRE	M. ALLAIN Georges	

à mes parents,

à ma femme.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de Brest sous la direction de Madame J. COURTOT-COUPEZ, Maître de Conférences. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et celle de ma gratitude pour les nombreux conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer depuis.

Je remercie également Monsieur le Professeur P. SAUMAGNE d'avoir bien voulu accepter la présidence du jury chargé de sanctionner ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur CHARLOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et à Monsieur le Doyen PELTIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes, d'avoir accepté de participer à ce jury malgré leurs nombreuses occupations.

Mes remerciements vont également à Monsieur BERTHE, Maître de Conférences de Mathématiques à Brest pour l'aide qu'il m'a apportée.

Ce travail a été grandement facilité par l'ambiance amicale et l'esprit de collaboration qui règnent au laboratoire ; que tous mes collègues reçoivent avec mes remerciements l'assurance de ma sincère amitié.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 3

I. - Le diméthylsulfoxyde en chimie organique..... 3

1) le réactif 3

2) le solvant 4

II. - Le diméthylsulfoxyde en chimie de coordination 5

III. - Constantes physiques du diméthylsulfoxyde 7

IV. - Propriétés des solutions dans le diméthylsulfoxyde ... 8

1) solubilité des sels 8

2) conductivité des solutions..... 8

V. - Conclusion..... 9

CHAPITRE II : ELECTRODES DE REFERENCE ET DOMAINES D'ELECTROACTIVITE... 10

I. - Mise au point d'une électrode de référence 10

1) Etude du système oxydo-réducteur Ag/Ag^{+} 11

2) Etude du système $Ag/AgCl_2^{-}$..... 12

II. - Domaines d'électroactivité 14

1) Electrodes de platine poli et de graphite vitreux..... 14

2) Electrode de platine platiné 18

3) Electrode d'argent 19

4) Electrode de mercure 20

5) Comportement de l'oxygène et du gaz carbonique dissous dans le diméthylsulfoxyde 21

III. - Conclusion..... 22

Pages

CHAPITRE III : LES REACTIONS ACIDES-BASES DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE..... 24

I. - Fonctionnement de l'électrode à hydrogène 25
1) Milieu acide fort 25
2) Milieu acide faible 26
3) Milieu alcalin 27
II. - Détermination du produit ionique du diméthylsulfoxyde à 25°C 28
III. - Détermination du produit de solubilité des hydroxydes alcalins..... 29
IV. - Détermination de la constante d'acidité de quelques couples acide - base 31
Remarques 32
Discussions 33
V. - Comparaison des échelles d'acidité dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde 35
1)Acides du type HB^+/B 35
2)Acides du type HA/A^- 36
VI. - Conclusion 36

CHAPITRE IV. : REACTIONS DE FORMATION DE COMPLEXES 38

I. - Complexes de l'argent (I) 39
1) Principe des mesures et notations 39
2) Complexes avec les ions chlorure, bromure et cyanure 40
3) Complexes avec les ions iodure et thiocyanate 41
4) Complexe avec l'ion tétraphénylborate 42
5) Complexes avec les ions azoture et acétate 42
II. - Etude des complexes acétate et cyanure du thallium(I) du cadmium (II) et du plomb (II) 44
1) Systèmes oxydo-réducteurs du thallium, du cadmium et du plomb 44
2) Principes des mesures et notations 44
3) Complexes acétate 45

Pages

4) Complexes cyanure 46

III. - Etude du complexe iode-iodure dans le diméthylsulfoxyde 47

1) Comportement des solutions d'iodure et d'iode dans le diméthylsulfoxyde 47

2) Détermination de la constante de stabilité du complexe triiodure 50

IV. - Conclusion 51

CHAPITRE V : SOLVATATION DES IONS ET DES MOLECULES DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE 52

I.-Rappels thermodynamiques 53

1) Effets du solvant sur les équilibres chimiques 53

2) Energie libre de transfert et coefficient d'activité de transfert des molécules 54

3) Coefficient d'activité de transfert des ions individuels 55

II. - Solvatation des cations dans le diméthylsulfoxyde 58

1) Mesure du coefficient d'activité de transfert de H^+ 58

2) Détermination du coefficient d'activité de transfert d'autres cations..... 59

3) Comparaison de la solvatation du cation Ag(I) dans différents solvants..... 61

III. - Solvatation des anions dans le diméthylsulfoxyde. 62

IV. - Solvatation des molécules dans le diméthylsulfoxyde 66

1) Cas des acides 67

2) Cas des complexes acétates 68

3) Cas de l'iode 69

V. - Conclusion..... 70

CONCLUSION 72

Pages

PARTIE EXPERIMENTALE 74

ANNEXE : Méthode de calcul utilisée pour la détermination des constantes de deux équilibres simultanés 79

BIBLIOGRAPHIE 84

INTRODUCTION

Depuis un certain nombre d'années déjà réaction chimique en solution n'est plus synonyme de réaction chimique en solution aqueuse, qu'il s'agisse d'une réaction acide-base, de formation de complexe ou d'oxydo-réduction. On dispose maintenant d'une gamme étendue de produits commerciaux de pureté suffisante et la démonstration est souvent faite que, pour certains usages particuliers, les solvants organiques sont supérieurs à l'eau. Si, cependant, beaucoup d'entre eux sont fréquemment utilisés à des fins analytiques ou préparatives, les propriétés d'un petit nombre seulement ont été étudiées de façon systématique. Parmi ces solvants organiques, le diméthylsulfoxyde est celui qui, du fait de son grand pouvoir solvant vis à vis des composés minéraux, offre le plus de possibilités a priori pour l'étude des différents types de réactions en solution. Il doit donc permettre d'effectuer de nombreuses comparaisons avec les milieux aqueux ; c'est ce point qui a motivé notre choix. Nos travaux ont porté principalement sur la comparaison des réactions acide-base et de formation de complexes dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde.

L'exposé de nos résultats est présenté de la façon suivante :

- un bref rappel bibliographique donnant l'essentiel des travaux effectués antérieurement ;

- détermination des caractéristiques électrochimiques générales du diméthylsulfoxyde et des conditions optimales d'utilisation des méthodes électrochimiques d'analyse dans ce solvant;

- définition des propriétés acide-base, évaluation précise du produit ionique du solvant et mesure de la constante d'acidité d'un certain nombre de couples acide-base. Ces derniers résultats nous ont permis de comparer les échelles d'acidité établies dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde.

- étude de réactions de formation de complexes solubles et insolubles.

L'ensemble des résultats exprimés en termes de solvatation nous a permis de traduire quantitativement les analogies et différences de comportement de l'eau et du diméthylsulfoxyde en tant que solvant.

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Alors qu'il y a seulement dix ans le diméthylsulfoxyde était relativement peu utilisé en chimie, c'est à l'heure actuelle un des solvants non aqueux dont l'emploi est le plus courant au laboratoire. De nombreux travaux le concernant ont été publiés aussi bien dans le domaine de la chimie organique que dans celui de la chimie minérale (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8).

Nous les rappellerons très brièvement dans ce chapitre car ils mettent en valeur un certain nombre de propriétés fondamentales du diméthylsulfoxyde que nous retrouverons dans la suite de notre exposé.

I. - LE DIMETHYLSULFOXYDE EN CHIMIE ORGANIQUE

Le diméthylsulfoxyde est très utilisé en chimie organique, aussi bien comme réactif que comme milieu réactionnel (1, 3, 4, 5).

1) Le réactif :

Le diméthylsulfoxyde est thermiquement très stable. Un début de décomposition ne se produit que dans des conditions énergiques (chauffage prolongé

pendant 48 heures au moins à la température d'ébullition) et conduit alors principalement au monosulfure de méthyle, au disulfure de méthyle et au paraformaldéhyde.

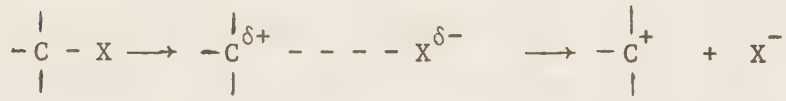
On peut obtenir également des réactions de condensation de la molécule de diméthylsulfoxyde sur certains composés : halogénures d'alcoyle, organométalliques, anhydrides d'acide, phénols, diols, amides etc...

Le diméthylsulfoxyde dont la réduction conduit au sulfure de méthyle peut être utilisé pour certaines oxydations sélectives : alcools benzyliques en aldéhydes, thiols en disulfures, cétimines en amides, sulfures en sulfoxydes etc....

2) Le solvant :

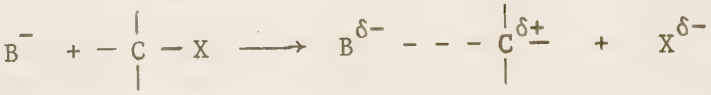
Le diméthylsulfoxyde est susceptible d'accélérer ou de ralentir sélectivement un certain nombre de réactions. Il favorise ainsi les mécanismes de substitution nucléophiles bimoléculaires SN_2 par rapport aux mécanismes de substitution nucléophiles unimoléculaires SN_1.

Mécanisme SN_1 :



Ces réactions sont accélérées dans les solvants protiques qui solvatent l'anion X^- par liaison hydrogène ce qui n'est pas le cas du diméthylsulfoxyde.

Mécanisme SN_2



Ces réactions sont accélérées dans le diméthylsulfoxyde car l'anion B^- y est très peu solvaté et par conséquent très actif.

Dans le cas des réactions d'élimination E_1 et E_2 qui mettent en jeu le même type de coupure que les mécanismes SN_1 et SN_2, le diméthylsulfoxyde

favorise le processus bimoléculaire.

En ce qui concerne les réactions de substitution électrophile, le diméthylsulfoxyde qui, à l'inverse des solvants protiques, solvate très fortement les cations, facilite la coupure $R - M \longrightarrow R^- + M^+$ et par conséquent accélère ces réactions.

Il convient de remarquer que le diméthylsulfoxyde peut influencer les vitesses de réaction de deux manières :

- d'une part, le solvant intervient par une solvatation préférentielle de certaines espèces, ce qui ne le différencie pas des autres solvants dipolaires aprotiques;

- d'autre part, et c'est là un caractère spécifique, il permet d'atteindre des milieux très basiques dans lesquels est présent l'anion méthylsulfinyle $CH_3SOCH_2^-$.

II. - LE DIMETHYLSULFOXYDE EN CHIMIE DE COORDINATION

Pratiquement tous les métaux de transition forment des complexes avec le diméthylsulfoxyde ; ces complexes ont été l'objet de nombreux travaux, (6,7,8). Les propriétés stériques de la molécule de diméthylsulfoxyde ainsi que son aptitude à se comporter comme un coordinat fort, favorisent la formation de complexes. Le diméthylsulfoxyde est en effet l'un des coordinats dont le " pouvoir donneur " est le plus élevé. Ce " pouvoir donneur " peut être caractérisé d'après V. GUTMANN (8) par la variation d'enthalpie de la réaction.

$$SbCl_{5\,dissous} + D \rightleftharpoons D.\,SbCl_{5\,dissous} \quad ; \; -\Delta H_{D\text{-}SbCl_5}$$

Cette réaction étant effectuée dans un tiers solvant. Les valeurs de $-\Delta H_{D\text{-}SbCl_5}$ concernant différents coordinats sont données ci-dessous (6).

Coordinat (Donneur)	- ΔH en kcal mole $^{-1}$
Chlorure de thionyle	0,4
Oxychlorure de phosphore ...	11,7
Acétonitrile	14,1
Carbonate de propylène	15,1
Acétone	17,0
Eau	18,0
Ether	19,2
Triméthylphosphate	23,0
Tributylphosphate	24,0
Diméthylsulfoxyde	29,8

La molécule de diméthylsulfoxyde possède deux pôles électroniques actifs (un " dur " et un " mou " selon la terminologie de G. PEARSON (9)). Cette propriété lui permet d'être coordinée aussi bien avec les métaux de transition classiques (Co,Fe,Ni) qu'avec ceux de la classe du palladium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir). On peut donc obtenir soit des composés octaédriques à liaisons métal-oxygène tels $Co(DMSO)_6^{2+}$, soit des composés plans à liaisons métal-soufre tels $PdCl_2(DMSO)_2$ (7). Si le diméthylsulfoxyde se trouve en compétition avec d'autres coordinats forts comme les anions fluorure ou azoture , il peut y avoir formation de complexes mixtes du type :

$$(Ni (N_3)_4 (DMSO)_2)^{2-} \quad \text{ou} \quad (Fe F_4 (DMSO)_2)^{2-}$$

Remarquons que tous les résultats expérimentaux concernant le comportement du diméthylsulfoxyde en tant que coordinat mettent en évidence la très forte solvatation qu'il exerce sur les cations.

III. - CONSTANTES PHYSIQUES DU DIMETHYLSULFOXYDE

Ce solvant est fortement polaire (μ = 4,03 Debye)(10); cette propriété est dûe au caractère fortement ionique de la liaison soufre-oxygène. Les caractéristiques thermodynamiques du diméthylsulfoxyde laissent prévoir que les molécules du solvant sont associées non pas par liaisons hydrogène comme c'est le cas pour l'eau et les alcools, mais selon une structure cyclique réalisée à partir des liaisons soufre-oxygène (11). Nous avons rassemblé dans le tableau I les principales constantes physiques du diméthylsulfoxyde (10).

TABLEAU I

Poids moléculaire	78,13
Point de fusion	18°55
Point d'ébullition sous 760mm Hg	189°C
Tension de vapeur à 25°C	0,600mm de Hg
Tension superficielle à 25°C	43 dyne cm^{-1}
Chaleur de fusion	38,8 cal g^{-1}
Chaleur de combustion à 25°C	47,2 kcal $mole^{-1}$
Chaleur de vaporisation à 25°C	162 cal/g g^{-1}
Coefficient de dilatation à 25°C	8,8 10^{-4} deg^{-1}
Densité à 25°C	1,096
Constante diélectrique à 25°C	46,6
Moment dipolaire	4,03 D
Conductivité à 25°C	3.10^{-8} ohm^{-1} cm^{2} $mole^{-1}$
Viscosité à 25°C	2 cp
Constante cryoscopique	4,60

IV. - PROPRIETES DES SOLUTIONS DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

1) Solubilité des sels :

Le diméthylsulfoxyde est un excellent solvant des composés polarisables qu'il s'agisse de composés organiques à liaisons covalentes ou de composés minéraux à liaisons ioniques. Le tableau II indique la solubilité d'un certain nombre de sels dans le diméthylsulfoxyde à la température ordinaire (10).

2) Conductivité des solutions :

La constante diélectrique élevée du diméthylsulfoxyde le classe dans la catégorie des solvants dissociants. Cette hypothèse a été confirmée par des mesures de conductivité (12). Il existe, en effet, dans ce solvant des électrolytes forts qui ne montrent pas d'écarts à la loi de Onsager. Les conductivités équivalentes sont calculables à partir de l'équation classique

$$\Delta = \Delta o - \left[\frac{82,48}{(\varepsilon T)^{1/2}\,\eta} + \frac{8,20.\,10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}\,\Delta o \right] C^{1/2}$$

soit en utilisant les valeurs du tableau I pour la viscosité et la constante diélectrique du diméthylsulfoxyde à 25°C (13) :

$$\Delta = \Delta o - (0,5009\,\Delta o + 35,66)\; C^{1/2}$$

En admettant que les conductivités limites de deux gros ions (n-octadécyltriméthylammonium et n-octadécylsulfate) soient les mêmes, il est facile de calculer les conductivités équivalentes limites des différents ions. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III (10).

_ TABLEAU II _

Solubilités des sels dans le diméthylsulfoxyde à 25°C

(en moles/l)

SEL	SOLUBILITE	SEL	SOLUBILITE	SEL	SOLUBILITE
NH_4COOCH_3	0,1	LiCl	2,59	NaCl	0,045
NH_4Cl	0,2	$LiNO_3$	1,5	NaCN	insol.
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	2,0	$LiClO_4$	2,35	NaF	insol.
NH_4PF_6	3,0	$Hg(COOCH_3)_2$	3,1	$Na\ PF_6$	1,36
NH_4NO_3	10	$HgBr_2$	2,5	NaOH	0,0001
NH_4ClO_4	0,1	$Hg(CN)_2$	sol.	NaI	2,0
NH_4SCN	3,9	$Hg\ I_2$	2,2	$NaNO_3$	2,4
$Ba(NO_3)_2$	0,04	KCl	0,0280	$NaNO_2$	0,15
$CdCl_2$	1,1	KCN	insol.	$NaClO_4$	1,2
$Cd(CN)_2$	sol.	KF	insol.	Na_2SO_4	0,001
$Cu\ Br_2$	0,04	KPF_6	2,50	NaSCN	0,12
$CuCl_2$	0,206	KOH	0,001	Bu_4NI	0,1
CuF_2	0,0049	KI	1,2	Et_4NBr	0,1
CuCN	insol.	KNO_2	0,23	Et_4NClO_4	1
CuI	0,053	$KClO_4$	1,5	Me_4NBr	0,1
AuCl	0,16	KSCN	2,0	Me_4NI	0,1
$Pb\ Cl_2$	0,36	$NaCOOCH_3$	0,0078	$ZnCl_2$	2,2
$Pb(NO_3)_2$	0,60	$NaHSO_4$	0,1	$Zn(CN)_2$	insol.
$LiCOOCH_3$	0,0071	Na_2CO_3	insol.		

TABLEAU III

Conductivité équivalente limite des ions dans le diméthylsulfoxyde à 25°C (en ohm $^{-1}$ cm^{2} mole $^{-1}$).

CATION λ_o^+		ANION λ_o^-	
H^+	17,1	SCN^-	29,2
K^+	14,4	NO_3^-	27,0
Me_3PhN^+	14,1	ClO_4^-	24,6
Na^+	13,8	Br^-	24,2
Li^+	11,4	Cl^-	23,9
Bu_4N^+	11,2	I^-	23,8
Me_3OctdN^+	10,0	Pi^-	17,3
		$PhSO_3^-$	16,8
		$OctdSO_4^-$	10,0

V. - CONCLUSION

Ce bref aperçu bibliographique des propriétés du diméthylsulfoxyde met en évidence les deux points suivants :

- le diméthylsulfoxyde est un excellent solvant bien que la solvatation des espèces dans le milieu ne fasse pas intervenir de liaisons hydrogène ;
- le diméthylsulfoxyde est un solvant dissociant permettant d'obtenir facilement des solutions conductrices.

On peut donc supposer a priori que l'étude des réactions en solution dans le diméthylsulfoxyde peut être réalisée en utilisant des méthodes électrochimiques d'analyse.

CHAPITRE II

ELECTRODES DE REFERENCE ET DOMAINES D'ELECTROACTIVITE

L'étude des réactions en solution dans un solvant non aqueux suppose une connaissance préalable du comportement électrochimique de ce solvant et de ses solutions électrolytiques. Les résultats rassemblés dans ce chapitre ont été obtenus dans le but de préciser les possibilités offertes par le diméthylsulfoxyde en électrochimie et de définir les conditions optima de travail (choix d'un système de référence, d'une électrode indicatrice, d'un électrolyte indifférent, influence des principales impuretés - eau, gaz dissous - etc....).

I. - MISE AU POINT D'UNE ELECTRODE DE REFERENCE.

L'emploi d'une électrode de référence fonctionnant dans le solvant où sont étudiées les réactions électrochimiques présente de nombreux avantages. En effet, lorsque cette condition n'est pas réalisée, le problème de la détermination du potentiel de jonction existant entre deux liquides de nature différente se pose alors. Or, ces potentiels sont difficiles à évaluer et évoluent en fonction du temps par diffusion des deux liquides ; leur existence a donc pour conséquence d'introduire une incertitude sur la valeur réelle des potentiels d'électrode. L'emploi de l'électrode au calomel saturé aqueuse est particulièrement gênant dans le cas d'études effectuées en solvant anhydre : la contamination des solutions par diffusion de l'eau à travers les jonctions étant inévitable.

A la suite de V.A. PLESKOV (14) de nombreux auteurs ont utilisé le système oxydo-réducteur Ag/Ag^+ comme référence dans différents solvants. Ce choix est motivé par le fait que ce couple est réversible dans un grand nombre de milieux. Nous avons donc entrepris l'étude électrochimique du système Ag/Ag^+ dans le diméthylsulfoxyde, en milieu non complexant (perchlorate et nitrate).

1) Etude du système oxydo-réducteur Ag/Ag^+

Le comportement du système Ag/Ag^+ est le même en milieu perchlorate ($LiClO_4$ 0,1M) et nitrate (KNO_3 0,1M).

Les courbes voltampérométriques obtenues avec une électrode d'argent (fig. 1 courbes 1,2,3) montrent que la hauteur du palier de réduction de Ag^+ est proportionnelle à la concentration du nitrate d'argent en solution. Les potentiels à courant nul suivent la loi de NERNST, la courbe $E = f(\log (Ag^+))$ est une droite de pente 0,059 pour des concentrations d'Ag(I) variant de 10^{-4} à 10^{-2} M (pente théorique à 26°C:0,0593). Cependant, l'analyse mathématique des courbes voltampérométriques montre que le système oxydo-réducteur Ag/Ag^+ n'est pas rapide, la courbe $E = f(\log (i-i_{Ag^+}))$ est une droite de pente 0,064 (pente théorique 0,059). Ces résultats montrent donc que le système est à la limite de la réversibilité. D'ailleurs, plusieurs auteurs (15,16) utilisent ce couple comme référence. R.F. DAPO et C.K. MANN (17) concluent pour leur part après une étude chronopotentiométrique à la réversibilité du système en milieu perchlorate de sodium 0,1M.

Nous avons renoncé cependant à utiliser le couple oxydo-réducteur Ag/Ag^+ comme système de comparaison car son potentiel évolue en fonction du temps. La dérive est de l'ordre de 150 mV en dix jours. La variation de potentiel correspond à une diminution de la concentration en ions Ag^+ dans le milieu.

Il faut noter que les auteurs utilisant ce système comme référence dissolvent directement du nitrate ou du perchlorate d'argent à une concentration de 5.10^{-2} dans le diméthylsulfoxyde. Pour notre part, nous avons introduit l'argent (I) à la concentration 10^{-3}_M par oxydation électrolytique d'un fil

d'argent en présence de nitrate de potassium ou de perchlorate de lithium 0,1M comme électrolyte support.

2) Etude du système Ag/$AgCl_2^-$:

Nous pensions pouvoir utiliser le système Ag/AgCl↓ mais en présence d'un léger excès de chlorure par rapport à la stoechiométrie, il y a formation du complexe soluble $AgCl_2^-$; $K_{so} = 10^{-10,6}$, $\beta_{21} = 10^{11,9}$. (18)

Les courbes voltampérométriques obtenues avec une électrode d'argent dans le cas de solutions contenant des concentrations croissantes de chlorure confirment bien l'existence du complexe $AgCl_2^-$.

L'oxydation de l'argent en présence de chlorure s'effectue selon deux mécanismes différents suivants le potentiel de l'électrode:

1) $\quad Ag\downarrow + 2Cl^- - e \longrightarrow AgCl_2^-$

2) $\quad Ag\downarrow + Cl^- - e \longrightarrow AgCl\downarrow$

Les courbes anodiques montrent bien la formation successive des deux espèces. Le courant de diffusion des vagues d'oxydation correspondant à ces réactions électrochimiques est limité par la diffusion des chlorures. La deuxième vague doit donc avoir une hauteur double de la première, ce que nous avons confirmé expérimentalement pour une concentration de chlorure environ 10^{-2} M (fig. 2 , courbe 4).

Pour éviter la présence simultanée de chlorure d'argent solide et de complexe $AgCl_2^-$ en solution, nous avons choisi de travailler en présence d'un excès de chlorure. Dans ces conditions, l'argent (I) n'est présent que sous forme de complexe chlorure. Les courbes voltampérométriques correspondant au système Ag/Ag (I) en milieu chlorure de lithium 0,1M (excès de Cl^-) ont la même allure que celles de Ag/Ag^+ en milieu nitrate ou perchlorate (fig.1,

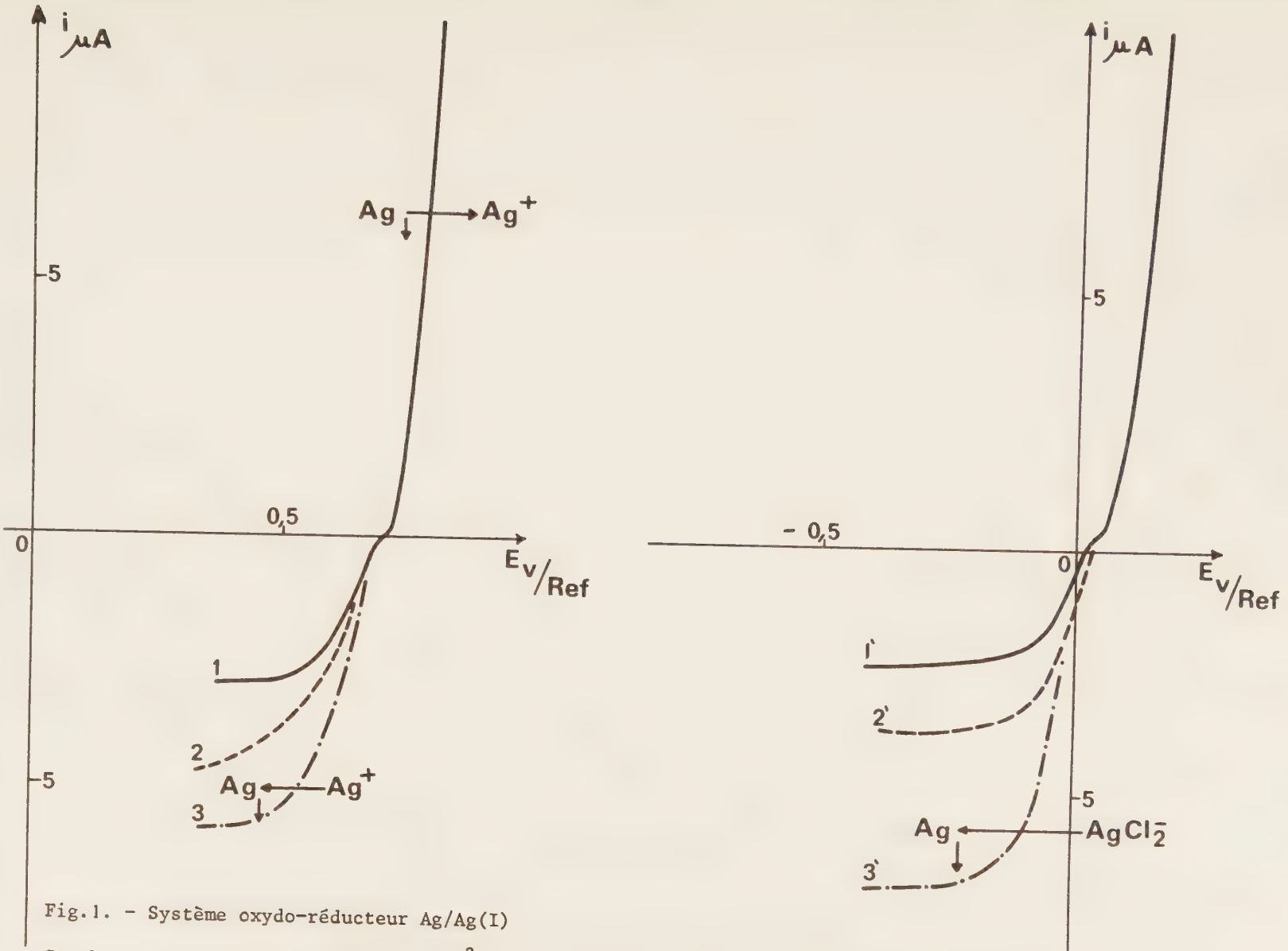


Fig.1. - Système oxydo-réducteur Ag/Ag(I)

Courbe 1 : $LiClO_4$ 0,1 M + $AgNO_3$ 2.10^{-3} M.
Courbe 2 : $LiClO_4$ 0,1 M + $AgNO_3$ 3.10^{-3} M.
Courbe 3 : $LiClO_4$ 0,1 M + $AgNO_3$ 4.10^{-3} M.

Courbe 1': LiCl 0,1 M + $AgNO_3$ $1,33.10^{-3}$ M.
Courbe 2': LiCl 0,1 M + $AgNO_3$ 2.10^{-3} M.
Courbe 3': LiCl 0,1 M + $AgNO_3$ 4.10^{-3} M.

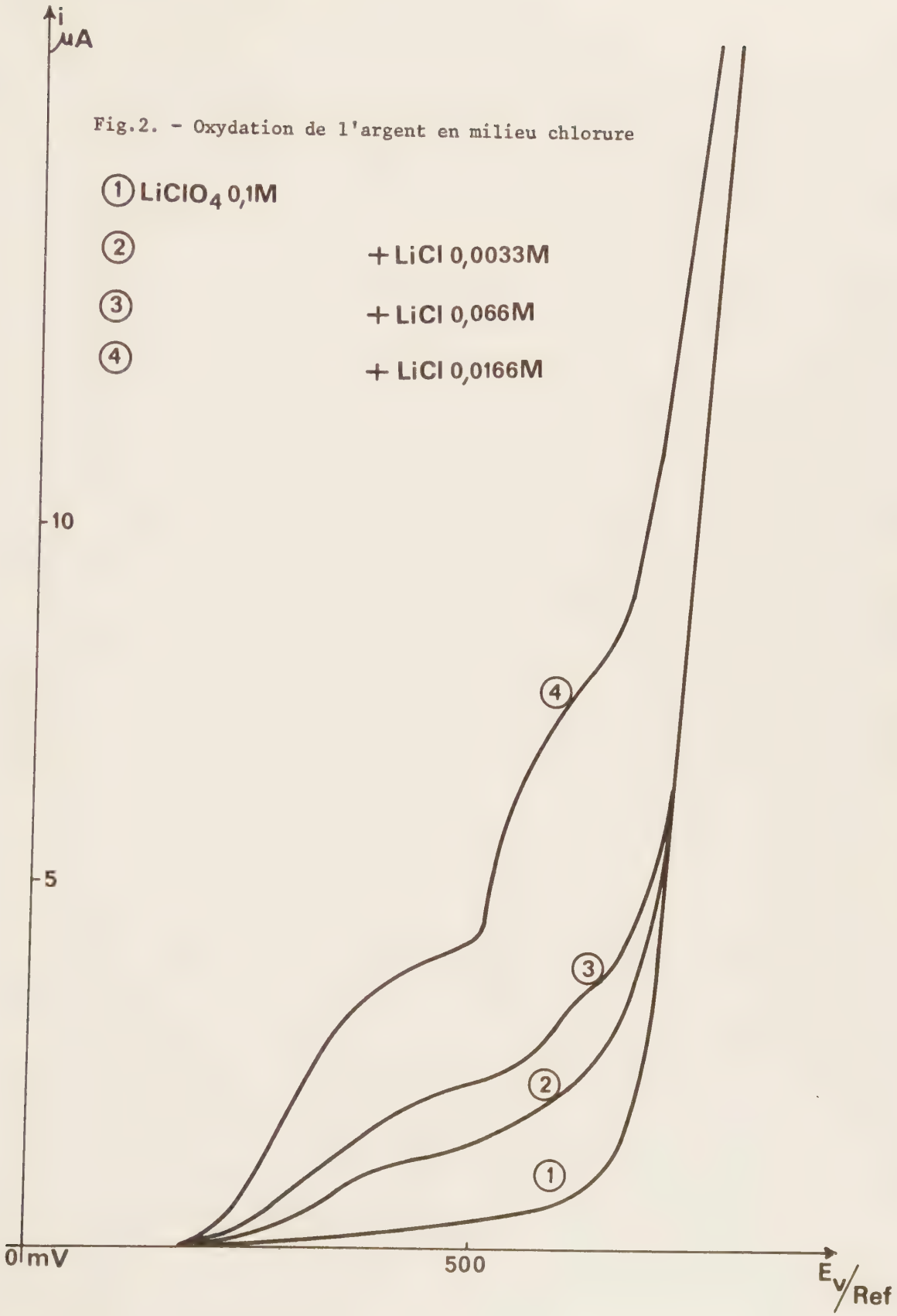


Fig.2. - Oxydation de l'argent en milieu chlorure

courbes 1', 2', 3'). Bien que la loi de NERNST soit sensiblement suivie (pente de la droite E = f (log $(AgCl_2^-)$) = 0,063), pour des concentrations de $AgCl_2^-$ variant de 10^{-4} M à 10^{-2} M, le système n'est pas rapide. La courbe E = f (log $(i-i_{AgCl_2^-})$) est une droite de pente 0,090 (la pente théorique étant de 0,059).

Cependant les mesures potentiométriques à courant nul donnent des résultats stables et reproductibles pour des concentrations d'argent (I) et de chlorure variant de 5.10^{-4} à 10^{-2} M pour Ag (I) et de 5.10^{-3} à 1 M pour Cl^-.

L'électrode de référence que nous utilisons est constituée par la demi-pile $Ag/AgCl_2^-$ 10^{-3} M, LiCl 0,1 M. L'argent (I) est préparé par oxydation électrolytique d'un fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure de lithium 0,1M. La différence de potentiel entre deux quelconques de ces électrodes reste toujours inférieure à 5 mV. L'électrode atteint très vite son potentiel d'équilibre, potentiel qui reste stable pendant un temps supérieur à un mois. Afin de comparer nos résultats à ceux obtenus dans d'autres solvants non aqueux, nous avons mesuré la différence de potentiel existant entre cette électrode de référence et une électrode au calomel saturé aqueuse, la jonction liquide étant assurée par une solution de perchlorate de lithium 0,1M dans le diméthylsulfoxyde.

$$E_{ref} - E_{E.C.S.} = 0,37 \text{ Volt.}$$

Dans la suite, tous les potentiels seront, sauf indications contraires, rapportés à l'électrode de comparaison $Ag/AgCl_2^-$ 10^{-3} M, LiCl 0,1M.

Parallèlement à nos travaux un certain nombre d'autres électrodes de référence fonctionnant dans le diméthylsulfoxyde ont été proposées par différents auteurs ; elles font toutes intervenir un couple métal amalgamé - cation métallique en présence du chlorure correspondant : Li(Hg)/Li(I) dans LiCl ; Tl(Hg)/Tl (I) en présence de TlCl saturé ; Zn(Hg)/Zn(II) dans $ZnCl_2$ et Cd(Hg)/Cd(II) dans $CdCl_2$. (19,20,21,22).

II. - DOMAINES D'ELECTROACTIVITE

Nous nous sommes limités à l'étude des domaines d'électroactivité du solvant dans le cas des électrodes suivantes : platine poli, graphite vitreux, platine platiné, argent et mercure.

1) Electrodes de platine poli et de graphite vitreux

Les résultats obtenus pour ces deux électrodes sont identiques. Les limites anodique et cathodique du domaine d'électroactivité sont données dans le tableau ci-dessous, la teneur en eau du solvant contenant l'électrolyte support est précisée dans chaque cas. Les potentiels indiqués comme limites sont ceux pour lesquels la densité de courant à l'électrode atteint 1 mA/cm^2.

TABLEAU IV

Electrolyte 0,1 M	Lim. cath. (volts)	Lim. anod. (volts)	Domaine (volts)	H_2O (ppm)
$LiClO_4$	- 3,05	1,73	4,78	220
$KClO_4$	- 2,70	1,73	4,43	300
$NaClO_4$	- 2,45	1,73	4,18	360
KNO_3	- 2,70	1,73	4,43	300
KBF_4	- 2,70	1,73	4,43	300
$K_2S_2O_8$	- 2,70	1,73	4,43	300
LiCl	- 3,05	1,15	4,20	250
Me_4NCl	- 2,8	1,15	3,9	300
Et_4NClO_4	- 2,7	1,73	4,4	300
Bu_4NBr	- 2,8	1,08	3,9	300

a) Oxydation : Dans le cas des halogénures, LiCl, Me_4NCl, Bu_4NBr, la limitation anodique du domaine est dûe à l'oxydation de l'anion. Les courbes voltampérométriques obtenues pour des solutions de ces sels à faible concentration (10^{-4} à 5.10^{-3} M) en présence d'un perchlorate alcalin comme électrolyte support présentent une vague anodique qui correspond à la réaction irréversible (23)

$$2\ Cl^- \longrightarrow 2e + Cl_2$$

$$2\ Br^- \longrightarrow 2e + Br_2$$

En présence de divers anions difficilement oxydables (ClO_4^-, NO_3^-, BF_4^-, $S_2O_8^{2-}$) le mur se situe au même potentiel de 1,73 V. Cette limite ne peut être attribuée qu'à l'oxydation du solvant ou à celle de l'eau résiduelle. Nous avons pu éliminer cette dernière hypothèse : même à faible concentration (5.10^{-3} M, soit 100 ppm environ) l'eau ne présente pas de vague d'oxydation dans le diméthylsulfoxyde. Dans ces conditions, la limitation du domaine anodique est dûe à l'oxydation du solvant, au contraire de ce que l'on observe dans l'acétonitrile (24) ou le nitrométhane (25).

Par ailleurs, l'oxydation du diméthylsulfoxyde dans un tiers solvant est relativement aisée. Dans l'acétonitrile, en particulier, le diméthylsulfoxyde est facilement oxydé à l'électrode de platine poli (pour une concentration environ 10^{-3} M, $E_{1/2}$ = 1,80 V/ECS aqueuse sans tenir compte du potentiel de jonction).

b) Réduction : Le domaine cathodique n'est pas limité par la réduction du solvant, il ne dépend que de la nature du cation de l'électrolyte indifférent. Nous avons déterminé les réactions électrochimiques mises en jeu dans le cas de sels de lithium et d'ammoniums quaternaires.

En présence de sels d'ammoniums quaternaires et pour des solutions de faible teneur en eau, la réaction qui limite le domaine cathodique est la réduction du cation en amine tertiaire. Le rendement de cette réaction électrochimique est de 100% en base. L'électrolyse d'une solution de perchlorate de tétraéthylammonium conduit à la triéthylamine mise en évidence par sa vague d'oxydation. Cette amine a été caractérisée en comparant la vague du produit obtenu après électrolyse à potentiel contrôlé, à celle d'une solution $3,5.10^{-3}$ M de triéthylamine dans le diméthylsulfoxyde : les potentiels de demi-vague sont identiques.

Le titrage potentiométrique à l'électrode de verre de ces deux solutions par de l'acide perchlorique dissous dans du diméthylsulfoxyde donne deux courbes de neutralisation identiques.

La barrière de réduction est très sensible aux variations de la teneur en eau. Pour cette raison, nous ne pouvons préciser la valeur des potentiels de réduction des ammoniums quaternaires en milieu anhydre.

En présence d'un sel de lithium (perchlorate ou nitrate) la réaction électrochimique , $Li^+ + e \rightarrow Li\downarrow$ limite le domaine cathodique. Le dépôt du métal à l'électrode est mis en évidence par la courbe de redissolution anodique du lithium déposé (fig. 3 , courbe 5).

Les sels de sodium ou de potassium se comportent différemment. Nous n'avons jamais pu, par redissolution anodique, démontrer la présence de métal à la cathode. La courbe voltampérométrique n'est pas une exponentielle mais présente un maximum plus ou moins accentué selon la teneur en eau des solutions (fig. 3 , courbes 4' , 5'). Lorsque le potentiel de l'électrode devient inférieur à celui du maximum, l'électrode se recouvre d'un dépôt alcalin non conducteur dont nous n'avons pas précisé la nature (ce phénomène a également été observé par M.C. GIORDANO, J.C. BAZAN et A.J. ARVIA dans le cas d'électrolyses de solutions d'halogénures de sodium) (26). La différence de réactivité des alcalins sur le diméthylsulfoxyde peut expliquer ces différences de comportement. D.E. O'CONNOR et W. LYNESS (27) ont montré que le lithium n'attaque pas le solvant mais que par contre le sodium et le potassium réagissent rapidement sur le diméthylsulfoxyde pour former principalement l'anion méthylsulfinyle $CH_3SOCH_2^-$ (anion dit de COREY (28) qui est la base conjuguée du solvant, et le méthane sulfénate CH_3SO^-).

La réaction s'accompagne d'une précipitation d'hydroxyde alcalin et d'un dégagement gazeux constitué principalement d'hydrogène et de méthane. Cette réaction du sodium ou du potassium sur le diméthylsulfoxyde, dans la mesure où elle est rapide, empêche la caractérisation, par redissolution anodique, du métal éventuellement formé à la cathode.

Nous avons effectué la réaction de réduction électrochimique du cation Na^+ en milieu rigoureusement anhydre (la solution de $NaClO_4$ 0,1M ayant été préalablement déshydratée par addition d'anion méthylsulfinyle). Le mur se situe alors à - 2,6V. Dans ces conditions nous n'avons pu non plus démontrer la présence de sodium métallique à la cathode.

c) Influence de l'eau

1) Oxydation : Les variations de la teneur en eau du milieu modifient légèrement la position du mur sans qu'il y ait déformation des courbes voltampérométriques. L'oxydation du solvant est facilitée : lorsque la concentration d'eau passe de 0,02 à 1M on observe un déplacement des courbes de 0,25V (fig. 3 courbes 1,2,4).

2) Réduction : La présence d'eau en faible quantité modifie considérablement le domaine cathodique. Les sels de lithium ont un comportement différent de celui des autres électrolytes supports.

L'addition d'eau à une solution de perchlorate de lithium 0,1M provoque la disparition du mur qui fait place à un maximum situé à un potentiel plus négatif que celui de la barrière. Mais lorsque la concentration en eau atteint 1M, il y a apparition d'une vague vers - 1,5V (fig. 3 , courbe 4) et dépôt d'une couche non conductrice sur l'électrode. On observe, lorsque l'on ajoute de l'eau à des solutions de sels de sodium ou de potassium, un déplacement très important du maximum vers les potentiels positifs (fig.3 , courbes 1', 2', 3', 4', 5'). La barrière cathodique se déplace de plus d'un volt dans le cas du perchlorate de sodium 0,1M quand la teneur en eau de la solution varie de 0,02 à 1M.

Ce résultat montre qu'il n'est pas certain comme l'affirment M.C. GIORDANO, J.C. BAZAN, A.J. ARVIA (26) que ce soit la réduction du cation en métal qui dans tous les cas limite le domaine. En effet, il est peu vraisemblable que l'addition d'eau au solvant puisse faciliter à ce point la réduction du cation en métal (-2,7 V pour 0,02 M, -1,3 V pour 1 M). La variation de l'étendue du domaine d'électroactivité en fonction de la concentration en eau des solutions explique sans doute la dispersion des résultats publiés dans la littérature. Ainsi pour le perchlorate de sodium 0,1M, T.B. REDDY (13) donne un domaine utilisable de 2,55 V alors que nous obtenons pour notre part un domaine de 4,25 V (29).

En présence d'un ammonium quaternaire, l'eau provoque un déplacement très important de la barrière cathodique (déplacement supérieur à 1V dans le cas de Bu_4NBr lorsque la teneur en eau passe de 0,02 à 1M). Pour des solutions dont la teneur en eau dépasse 0,1M la réaction responsable de la limitation du domaine n'est plus la réduction de l'ammonium en amine. Une électrolyse à poten-

tiel contrôlé permet de mettre en évidence la formation d'espèces plus basiques que l'amine en particulier celle d'ions HO^-.

En conclusion, dans le cas de l'électrode de platine poli, le perchlorate de lithium est l'électrolyte indifférent le plus intéressant : le domaine d'électroactivité est à la fois très étendu (4,80 V) et peu sensible aux variations de la teneur en eau du milieu.

2) Electrode de platine platiné

Les résultats sont résumés dans le tableau V . Le domaine d'électroactivité est beaucoup plus réduit que dans le cas des électrodes de platine poli ou de graphite.

Le diméthylsulfoxyde s'oxyde plus facilement à l'électrode de platine platiné qu'à celle de platine poli (1,40 V au lieu de 1,73 V).

Le domaine cathodique est toujours limité par la réduction de l'eau entre - 1,6 et - 1,9 V (pour des teneurs en eau variant de 200 à 400 ppm). En présence de cations alcalins (sel de lithium, potassium ou sodium) cette réaction devient :

$$M^+ + H_2O + e \longrightarrow MOH\downarrow + \frac{1}{2} H_2\uparrow$$

TABLEAU V

Electrolyte 0,1 M	Lim.cath. (volts)	Lim. anod. (volts)	H_2O (ppm)
$LiClO_4$		1,40	
$KClO_4$		1,40	
$NaClO_4$	- 1,6	1,40	200
Me_4NCl	à	1,20	à
Bu_4NBr	- 1,9	1,10	400
Et_4NCl		1,20	

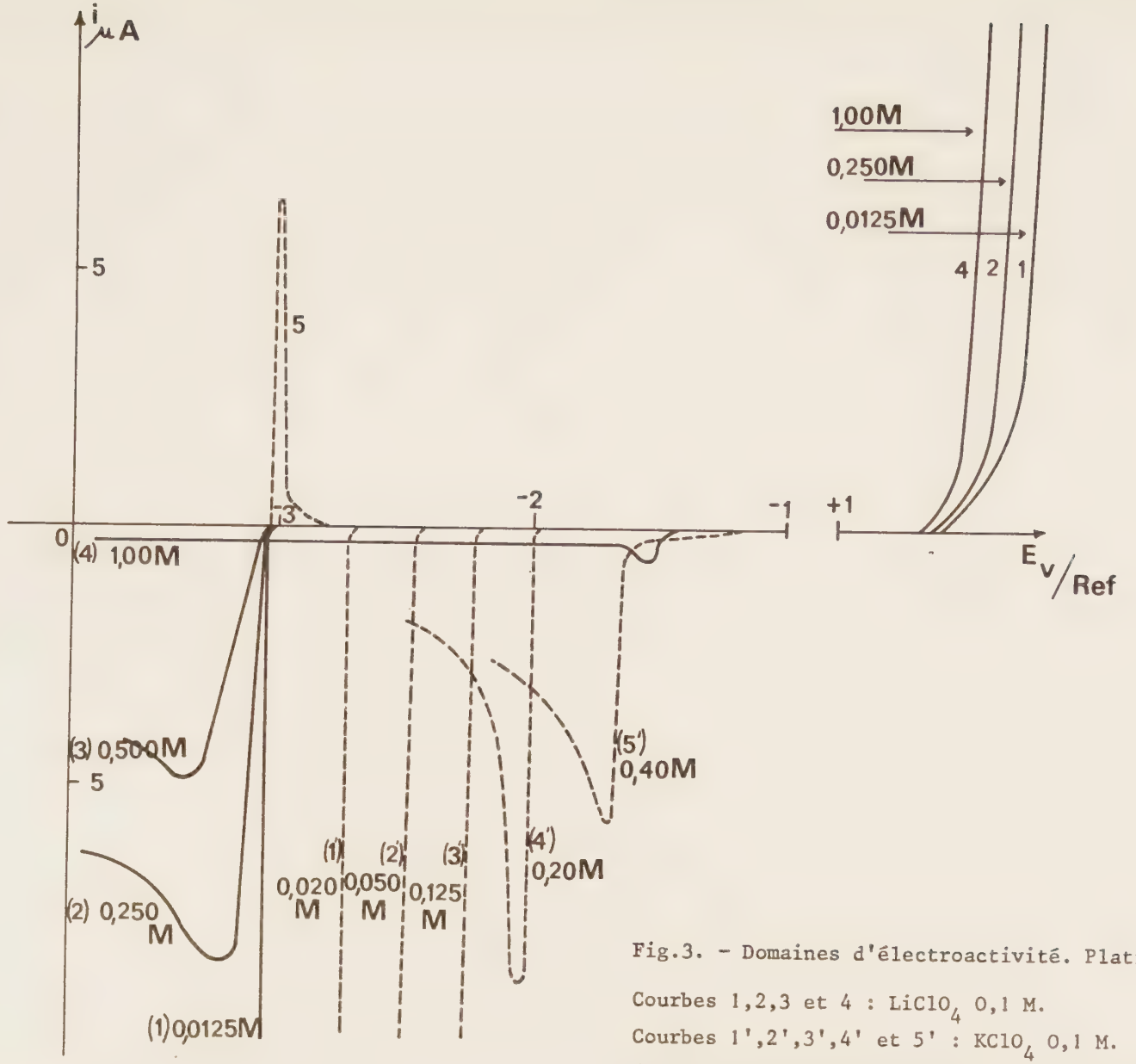


Fig.3. - Domaines d'électroactivité. Platine poli.

Courbes 1,2,3 et 4 : $LiClO_4$ 0,1 M.

Courbes 1',2',3',4' et 5' : $KClO_4$ 0,1 M.

(la teneur en eau des solutions est indiquée pour chaque courbe).

Contrairement aux affirmations de T.B. REDDY(13) l'électrode de platine platiné est utilisable dans le diméthylsulfoxyde. Elle ne présente pas d'intérêt particulier dans le cas des réactions d'oxydo-réduction mais permet par contre l'étude des réactions acides-bases.

3) Electrode d'argent

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau VI .

En oxydation en présence de perchlorate, de nitrate ou de fluoborate la limite du domaine est dûe à l'oxydation du métal de l'électrode :

$$Ag\downarrow \longrightarrow e \rightarrow Ag^{+}$$

TABLEAU VI

Electrolyte 0,1 M	Lim. cath. (volts)	Lim. anod. (volts)	Domaine (volts)	H_2O (ppm)
$LiClO_4$	- 3,05	0,65	3,70	220
$KClO_4$	- 2,70	0,65	3,35	300
$NaClO_4$	- 2,45	0,65	3,10	360
KNO_3	- 2,70	0,65	3,35	300
LiCl	- 3,05	0,05	3,10	250
Me_4NCl.....	- 2,60	0,05	2,65	300
Et_4NClO_4 ..	- 2,70	0,65	3,35	350
Bu_4NBr	- 2,70	0,15	2,85	350

Cette limite est située à un potentiel plus négatif en présence de chlorures ou de bromures qui complexent les ions Ag^{+} provenant de l'oxydation de l'électrode. En réduction, les résultats sont analogues à ceux obtenus

pour les électrodes de platine poli et de graphite vitreux, tant pour les solutions anhydres que pour celles qui contiennent de l'eau.

4) Electrode de mercure

Les résultats obtenus avec cette électrode sont exposés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Electrolyte 0,1 M	Lim. cath. (volts)	Lim. anod. (volts)	Domaine
$LiClO_4$	- 2,20	0,75	2,95
$KClO_4$	- 1,86	0,75	2,61
$NaClO_4$	- 1,90	0,75	2,65
Me_4NCl	- 2,30	0,06	2,36
Bu_4NBr	- 2,50	0,00	2,50
Et_4NCl	- 2,40	0,75	3,15

Dans tous les cas, le domaine anodique est limité par l'oxydation du mercure lui-même. Cette oxydation est facilitée par la présence de bromures ou de chlorures. W.H. SMYRL et C.W. TOBIAS (30) ont montré que dans le cas où l'électrolyte support est un chlorure, le mercure s'oxyde directement en Hg(II).

En réduction les trois alcalins se comportent cette fois d'une manière analogue : le cation est réduit en amalgame dont la formation est facilement mise en évidence par redissolution anodique. Le lithium est réduit à - 2,20 V, le sodium et le potassium presque simultanément à - 1,90 V. Les potentiels de réduction des ammoniums quaternaires sont bien définis. L'ordre de réduction est l'inverse de celui que l'on obtient en solution aqueuse (méthyl >éthyl> butyl).

Le comportement de l'électrode de mercure est différent de celui des électrodes solides : l'addition d'eau aux solutions ne modifie absolument pas l'étendue des domaines d'électroactivité (du moins tant que la concentration d'eau n'excède pas 1 M). C'est pour cette raison sans doute que les résultats des différents auteurs sont concordants (13 , 31 , 32 , 33 , 34 , 35 , 21 ,).

Avec l'électrode de mercure, l'électrolyte indifférent le plus intéressant à utiliser est le perchlorate de tétrabutylammonium qui offre le plus grand domaine d'électroactivité.

REMARQUE : Certains auteurs (36 , 37) affirment que la vague de réduction de l'eau sur mercure est visible en présence d'hexafluophosphate de potassium comme électrolyte support. Ce comportement particulier est à relier au fait que l'anion PF_6^- présente une adsorption anormale dans la double couche (38). Toutefois, pour notre part, nous n'avons jamais observé de vague cathodique pour l'eau même en présence de ce sel.

5) Comportement de l'oxygène et du gaz carbonique dissous dans le diméthylsulfoxyde

L'oxygène est électroactif sur toutes les électrodes précédemment citées, il est généralement réduit en deux étapes : stade hyperoxyde O_2^- puis peroxyde O_2^{2-} (sur les électrodes de platine poli et d'argent seule la première étape est visible).

En présence de protons, il y a dismutation rapide de l'hyperoxyde (32) :

$$2\ O_2^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \uparrow$$

Les vagues polarographiques de réduction de l'oxygène sont modifiées en position et en intensité par addition au milieu de cations métalliques variés (Tl^+, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Y^{3+}) (39).

La réduction du gaz carbonique n'est visible que sur électrode de mercure ou d'or. Elle conduirait aux ions hydrogénocarbonate HCO_3^- et formiate HCO_2^- d'après D.T. SAWYER et Coll. (34), à l'ion oxalate selon G. SCHOËBER (40). Les premiers auteurs ont également montré que l'oxydation des ions formiate ou oxalate sur électrode d'or conduit à un mélange gaz carbonique-protons tandis que l'oxydation des ions hydroxyles conduit à un mélange eau-oxygène (41 , 42 , 43 ,).

L'oxygène et le gaz carbonique sont donc susceptibles d'être gênants lors de l'étude des réactions électrochimiques en solution. Il est nécessaire de dégazer les réactifs et d'une manière générale de travailler sous atmosphère inerte.

III. - CONCLUSION

Le diméthylsulfoxyde est un solvant intéressant pour étudier les réactions électrochimiques. Ses possibilités sont comparables à celles des solvants non aqueux couramment utilisés tels que l'acétonitrile, le diméthylformamide et le nitrométhane. La figure 4 permet de comparer les résultats publiés pour quelques-uns d'entre eux (24, 25, 29, 44, 45, 46, 47).

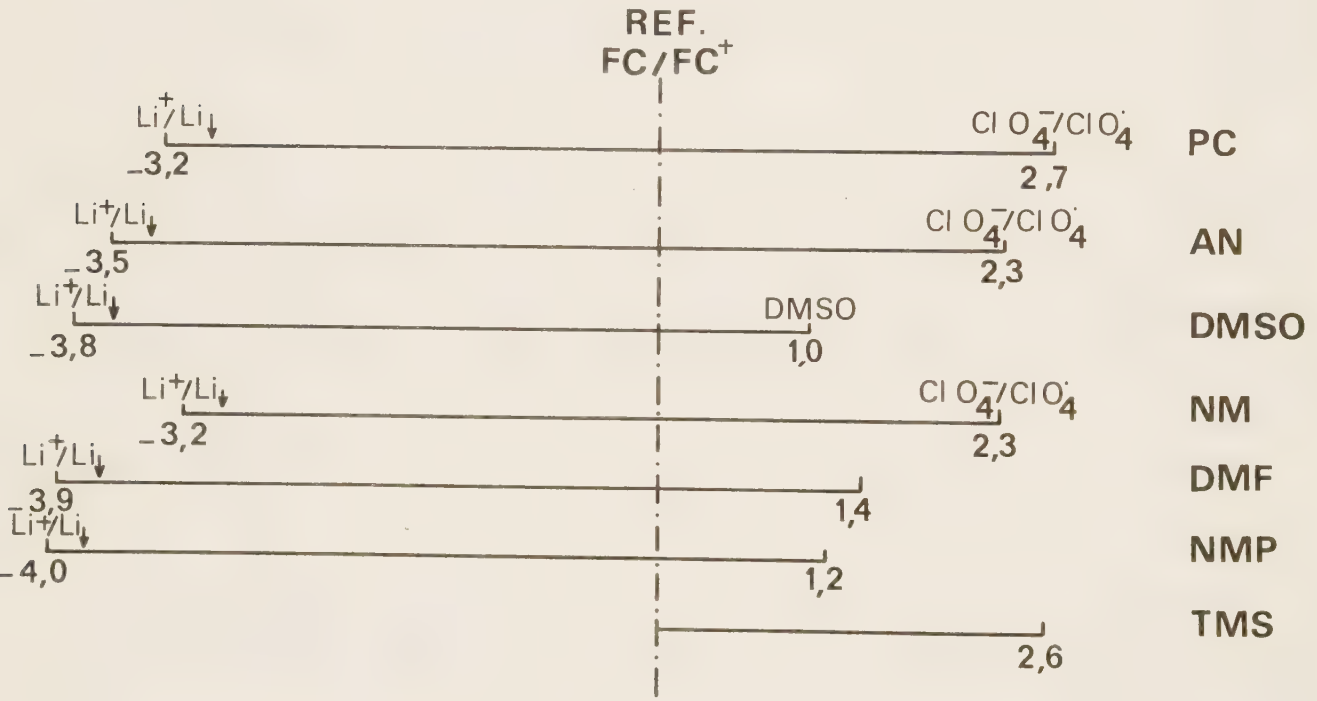


Fig. IV. - Domaine d'électroactivité à une électrode de platine poli en milieu $LiClO_4$ 0,1 M dans différents solvants dipolaires aprotiques (PC = carbonate de propylène, AN = acétonitrile, DMSO = diméthylsulfoxyde, NM = nitrométhane, DMF = diméthylformamide, NMP = N-méthylpyrrolidone, TMS = tétraméthylénefulfone). Les potentiels sont rapportés à celui du couple ferrocène-ferricinium pris comme origine commune dans les différents solvants.

Il apparait donc que le diméthylsulfoxyde présente des avantages en réduction par rapport aux autres solvants. Il permet en outre l'utilisation d'une très grande variété d'électrolytes indifférents.

CHAPITRE III

LES REACTIONS ACIDE - BASE DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

Les travaux concernant les réactions acide-base dans le diméthylsulfoxyde sont relativement récents. Les premières publications sur ce sujet sont dûes à I.M. KOLTHOFF et T.B. REDDY (13, 48) qui ont défini les caractéristiques générales de l'échelle d'acidité dans ce solvant : le diméthylsulfoxyde est plus basique que l'eau et nettement moins acide. Ces auteurs ont déterminé soit par spectrophotométrie, soit par potentiométrie à l'électrode de verre, les constantes d'acidité d'un certain nombre de couples acide-base. Ils ont proposé également une valeur du produit ionique du solvant $pK_i = 17,3$ valeur fortement contestée depuis. La découverte par E.J. COREY (28), de l'anion méthylsulfinyle, base très forte permettant d'atteindre des milieux très alcalins, a renouvelé l'intérêt présenté par le diméthylsulfoxyde en acidimétrie. G.C. PRICE et M.C. WHITING (49) ont pu, en effet, effectuer le dosage d'acides très faibles (fluorène, triphénylméthane, diphénylméthane etc...) en utilisant comme réactif titrant le sel de sodium de l'anion méthylsulfinyle. Simultanément, différents auteurs (50 , 51 , 52) ont étudié le comportement d'indicateurs de HAMMETT dans le solvant pur et dans des mélanges pour établir l'échelle H^- en milieu très basique (H^- de l'ordre de 30). Des recherches sur l'acidité ont été également effectuées en employant la potentiométrie à l'électrode de verre (53 , 54) ou à l'électrode d'antimoine (55).

Les premiers essais d'utilisation de l'électrode à hydrogène ont été ceux de T.B. REDDY (13) qui a conclu à l'impossibilité d'utiliser cette électrode comme indicatrice de l'activité du proton dans le solvant. D'après cet auteur, le diméthylsulfoxyde réagirait avec l'hydrogène au contact du platine platiné. L'étude de cette électrode a été reprise simultanément par C. JAMBON (56) et nous-mêmes (57). C. JAMBON a effectué des mesures par potentiométrie à intensité nulle dans la région acide du solvant et déterminé quelques constantes d'acidité. Pour notre part, nous avons montré, par voltampérométrie et potentiométrie, que l'électrode à hydrogène est indicatrice de la concentration des protons solvatés dans tout le domaine d'acidité du diméthylsulfoxyde.

I. - FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE A HYDROGENE

1) Milieu acide fort

C.D. RITCHIE (53a) et I.M. KOLTHOFF (54) ont montré que le diméthylsulfoxyde était plus basique que l'eau ($\Delta pK = 1,5 \pm 0,5$). Ce dernier auteur en particulier a évalué la différence de basicité entre l'eau et le diméthylsulfoxyde à partir de la mesure de la constante d'acidité du couple $H^+(H_2O)_4/H_2O$ et de celle du couple $DMSOH^+/DMSO$ dans l'acétonitrile ($\Delta pK = 1,8$). Pour notre part, nous avons effectué une mesure du coefficient d'activité de transfert du proton de l'eau au diméthylsulfoxyde en adoptant l'hypothèse extrathermodynamique de H. STREHLOW (58). Nous avons obtenu $\log {}^{H_2O}\Gamma^{DMSO}_{H^+} = -5,8 \pm 0,1$. Il en résulte que, pour des solutions d'acides forts H^+ dont la teneur en eau est inférieure à 1M, on peut légitimement admettre, ce qui est confirmé par l'expérience, que le proton est solvaté uniquement par le diméthylsulfoxyde ; nous le symboliserons par H^+.

Les acides considérés comme forts dans l'eau doivent donc être a priori des acides forts dans le diméthylsulfoxyde dans la mesure où la différence de solvatation des anions dans les deux solvants n'est pas très importante. Nous avons vérifié que, dans le cas de solutions diluées d'acides perchlorique, métha-

nesulfonique ou paratoluènesulfonique saturées d'hydrogène à la pression atmosphérique, les potentiels d'équilibre à courant nul suivaient la loi de NERNST : la pente de la droite E = f (log (C)) est de - 59 mV/unité de log (fig. 5). Dans le domaine de concentration étudié, ces acides peuvent donc être considérés comme totalement dissociés.

En milieu acide fort, la réaction de fonctionnement de l'électrode à hydrogène est du type :

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2 \qquad (1)$$

Si cette réaction électrochimique est réversible en présence de platine platiné, la courbe voltampérométrique doit avoir pour équation :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{(i-i_{H^+})^2}{(i_{H_2} - i)}$$

La transformée logarithmique de la courbe expérimentale est bien une droite mais de pente 50 mV/unité de log (pente théorique 30 mV/unité de log). Le système oxydo-réducteur H_2/H^+ n'est donc pas un système rapide au sens rigoureux du terme, mais plutôt un système pseudo-rapide ainsi que le montre la courbe voltampérométrique d'une solution d'acide paratoluènesulfonique saturée en hydrogène (fig. 6).

Le potentiel normal E° de l'électrode à hydrogène, obtenu par extrapolation des mesures à faibles concentrations d'acide, est égal à 0,070 V ± 0,003 par rapport à l'électrode de référence $Ag/AgCl_2^- 10^{-3}$ M,LiCl 0,1M.

2) Milieu acide faible

En présence d'un acide faible HA, la réaction de fonctionnement de l'électrode à hydrogène devient :

$$2\ HA + 2e \rightleftarrows H_2 + 2\ A^- \qquad (2)$$

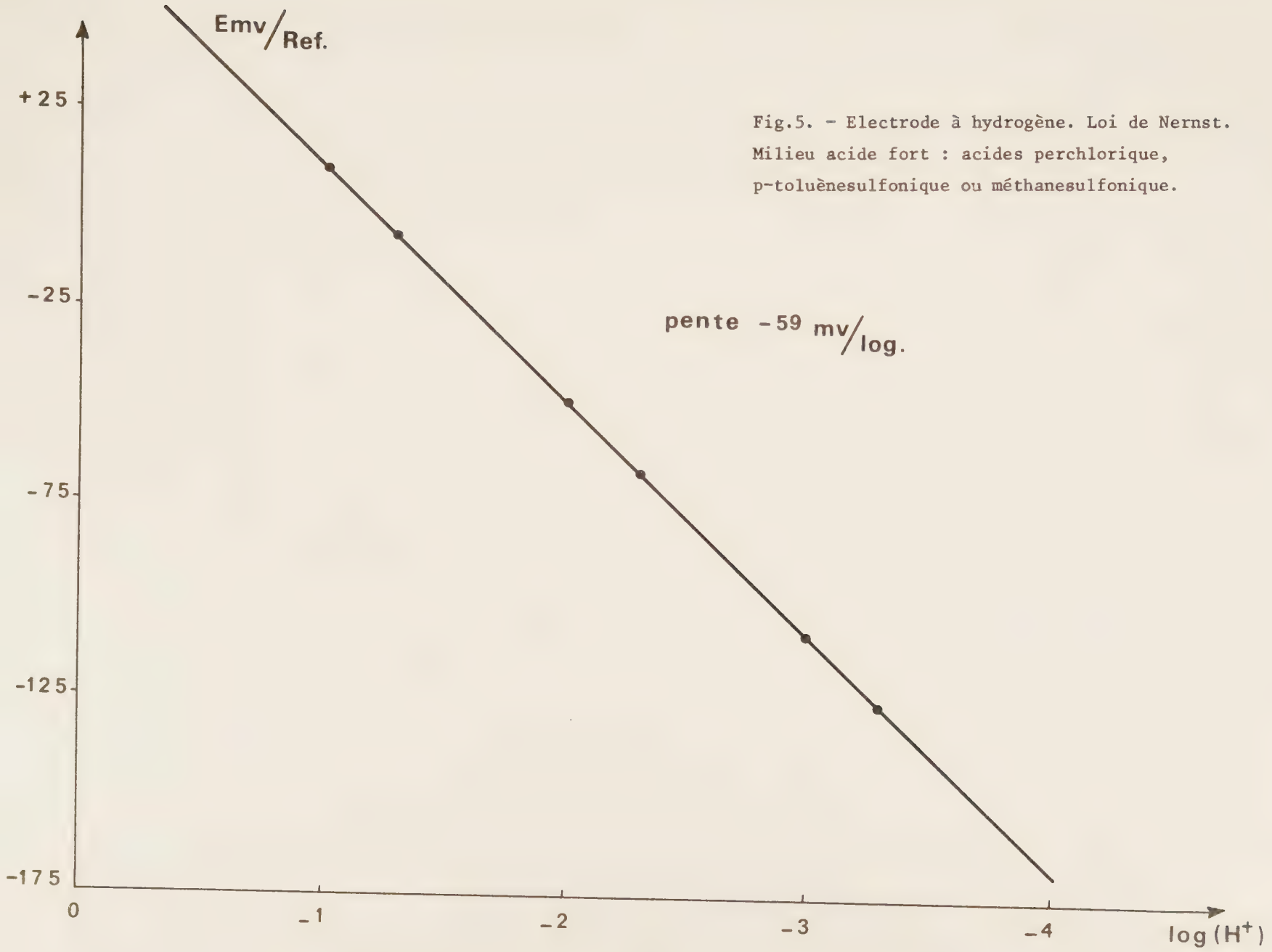


Fig.5. - Electrode à hydrogène. Loi de Nernst.
Milieu acide fort : acides perchlorique,
p-toluènesulfonique ou méthanesulfonique.

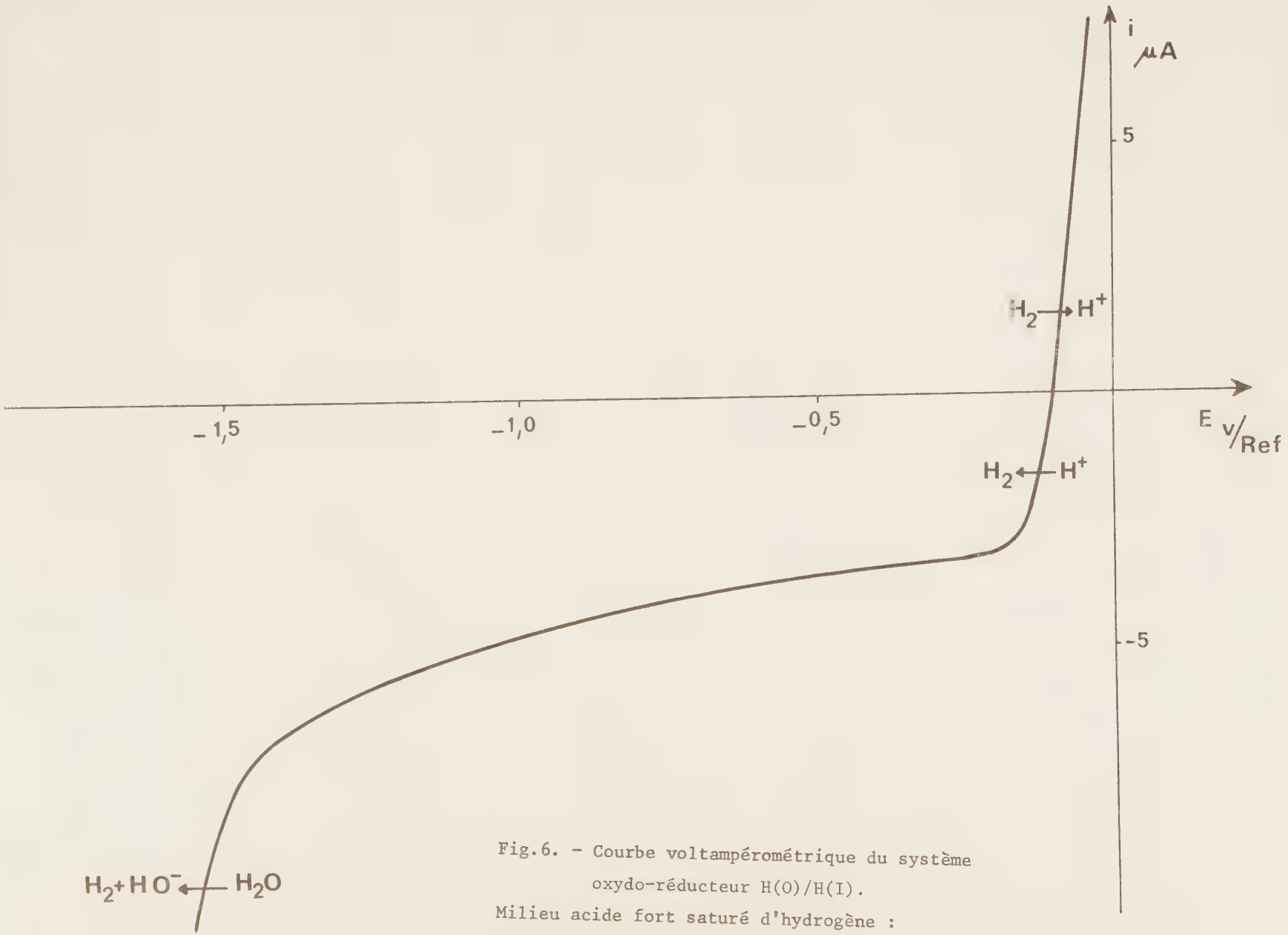


Fig.6. - Courbe voltampérométrique du système oxydo-réducteur H(0)/H(I).

Milieu acide fort saturé d'hydrogène :

Acide p-toluènesulfonique $1{,}5.10^{-3}$ M, Et_4NClO_4 0,1M.

Electrode de platine platiné.

La figure 7 représente la courbe voltampérométrique obtenue avec une électrode de platine platiné dans le cas d'une solution tampon monochloracétique 10^{-3} M saturée d'hydrogène à la pression atmosphérique. Nous avons vérifié que, pour cette solution particulière et pour différents mélanges tampons HA/A^- étudiés, la vague de réduction de l'acide HA et la vague d'oxydation de la base A^- en présence d'hydrogène étaient bien des vagues de diffusion de hauteur proportionnelle à la concentration des espèces mises en jeu.

Dans ces conditions, la loi de NERNST est de la forme :

$$E = E^\circ - 0{,}059\ pK_A - 0{,}059 \log \frac{(A^-)}{(HA)}$$

L'électrode à hydrogène fonctionne en présence des différents tampons étudiés (pente de la droite $E = f\ (\log \frac{(A^-)}{(HA)}\ ) = -59$ mV/unité de log) pour une variation de 1 à 10 du rapport $\frac{(A^-)}{(HA)}$.

Lorsque la solution contient à la fois un acide fort (acide p-toluènesulfonique) et des acides faibles (acide monochloracétique et eau), la courbe voltampérométrique de réduction est la somme des courbes cathodiques obtenues avec chacun des acides seuls, les ions H^+ libres et les ions H^+ complexés étant réduits indépendamment (fig. 8).

3) Milieu alcalin

L'espèce la plus basique qui puisse exister dans le solvant est l'anion méthylsulfinyle $CH_3SOCH_2^-$, base conjuguée du diméthylsulfoxyde dont les propriétés ont été étudiées par E.J. COREY (59). En présence de cet anion, la réaction de fonctionnement de l'électrode à hydrogène devient :

$$2CH_3SOCH_3 + 2e \rightleftarrows H_2 + 2CH_3SOCH_2^- \qquad (3)$$

La figure 9 représente la courbe voltampérométrique obtenue immédiatement après l'addition d'une quantité suffisante d'anion méthylsulfinyle à une solution de perchlorate de lithium 0,1M saturée d'hydrogène.

Il faut noter que l'utilisation de cette base présente certaines difficultés, les solutions étant extrêmement instables (oxydation à l'air, décomposition par la lumière, etc...).

Son emploi en milieu ammonium quaternaire n'est pas possible, le cation se décomposant rapidement en amine tertiaire et en carbures correspondants (43) ; il faut, dans ce cas, choisir un sel alcalin comme électrolyte indifférent. Par ailleurs, l'eau, toujours présente dans les solutions, est un acide plus fort que le diméthylsulfoxyde. Il convient donc de neutraliser toute l'eau résiduelle par addition d'une première fraction d'anion méthylsulfinyle, les ions hydroxyle formés s'éliminant par précipitation. En opérant ainsi en deux étapes : élimination de l'eau sous forme d'hydroxyde alcalin solide (dosage suivi par le tracé des courbes voltampérométriques du système) et addition de quantités supplémentaires d'anion méthylsulfinyle, nous avons vérifié la loi de NERNST sur des solutions alcalines diluées. La pente de la droite E = f (log ($CH_3SOCH_2^-$)) est de 60 mV/ unité de log (fig.10) pour ($CH_3SOCH_2^-$) variant de 10^{-3} à 10^{-2} M (pente théorique 59 mV/unité de log).

Nous pouvons donc conclure que l'électrode à hydrogène peut être utilisée comme électrode indicatrice de l'activité du proton solvaté dans tout le domaine du diméthylsulfoxyde.

II. - DETERMINATION DU PRODUIT IONIQUE DU DIMETHYLSULFOXYDE A 25°C

En milieu acide fort, le potentiel de l'électrode à hydrogène en solution saturée d'hydrogène à la pression atmosphérique est donné par :

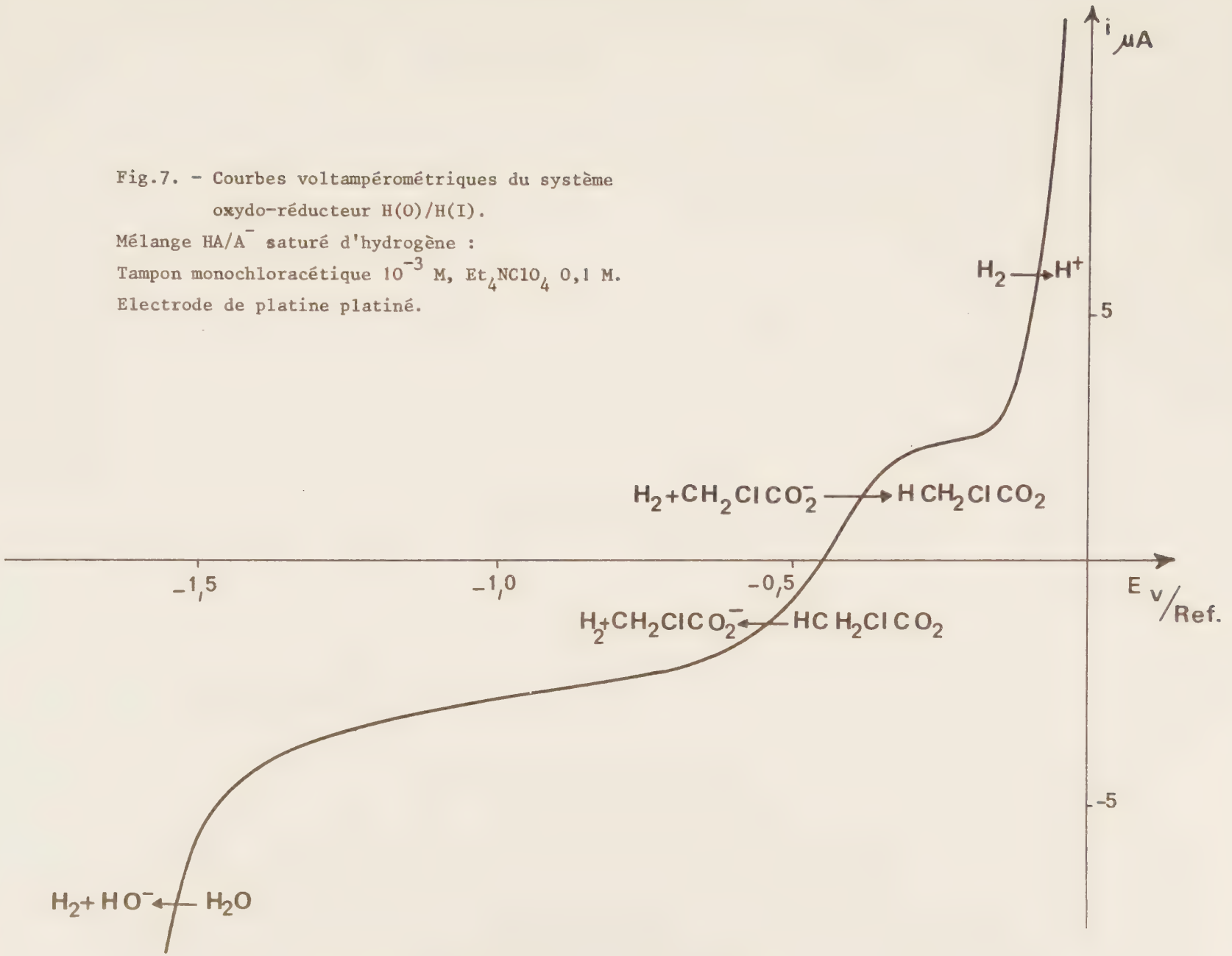
$$E = E^\circ + 0{,}059 \log (H^+) \qquad (1)$$

E° est le potentiel d'équilibre pour $(H^+) = 1$.

En milieu basique, l'expression de E est :

$$E = E'^\circ - 0{,}059 \log (CH_3SOCH_2^-) \qquad (2)$$

Fig.7. - Courbes voltampérométriques du système oxydo-réducteur H(O)/H(I).
Mélange HA/A^- saturé d'hydrogène :
Tampon monochloracétique 10^{-3} M, Et_4NClO_4 0,1 M.
Electrode de platine platiné.



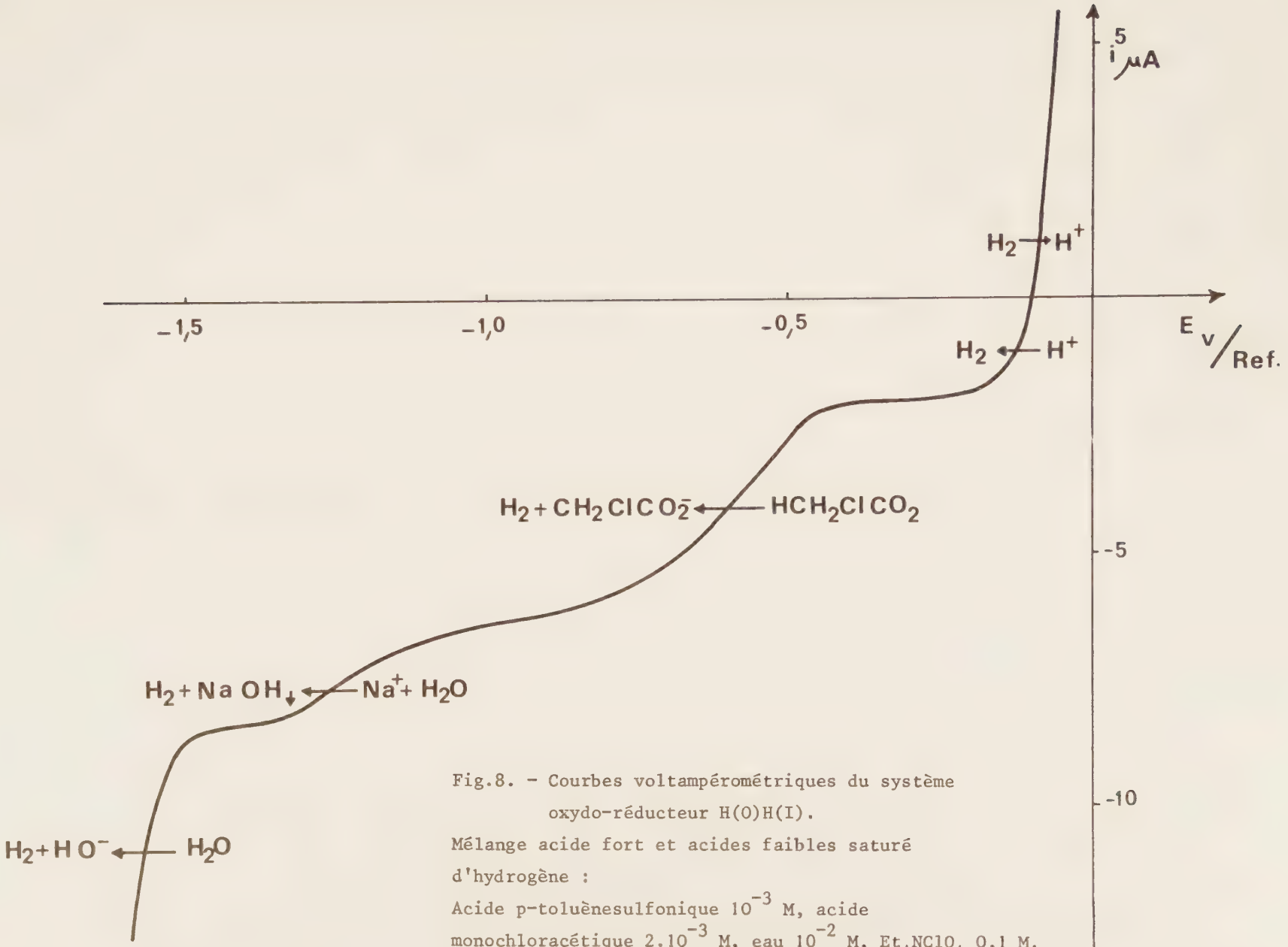


Fig.8. - Courbes voltampérométriques du système oxydo-réducteur H(0)H(I).

Mélange acide fort et acides faibles saturé d'hydrogène :

Acide p-toluènesulfonique 10^{-3} M, acide monochloracétique 2.10^{-3} M, eau 10^{-2} M, Et_4NClO_4 0,1 M.

Electrode de platine platiné.

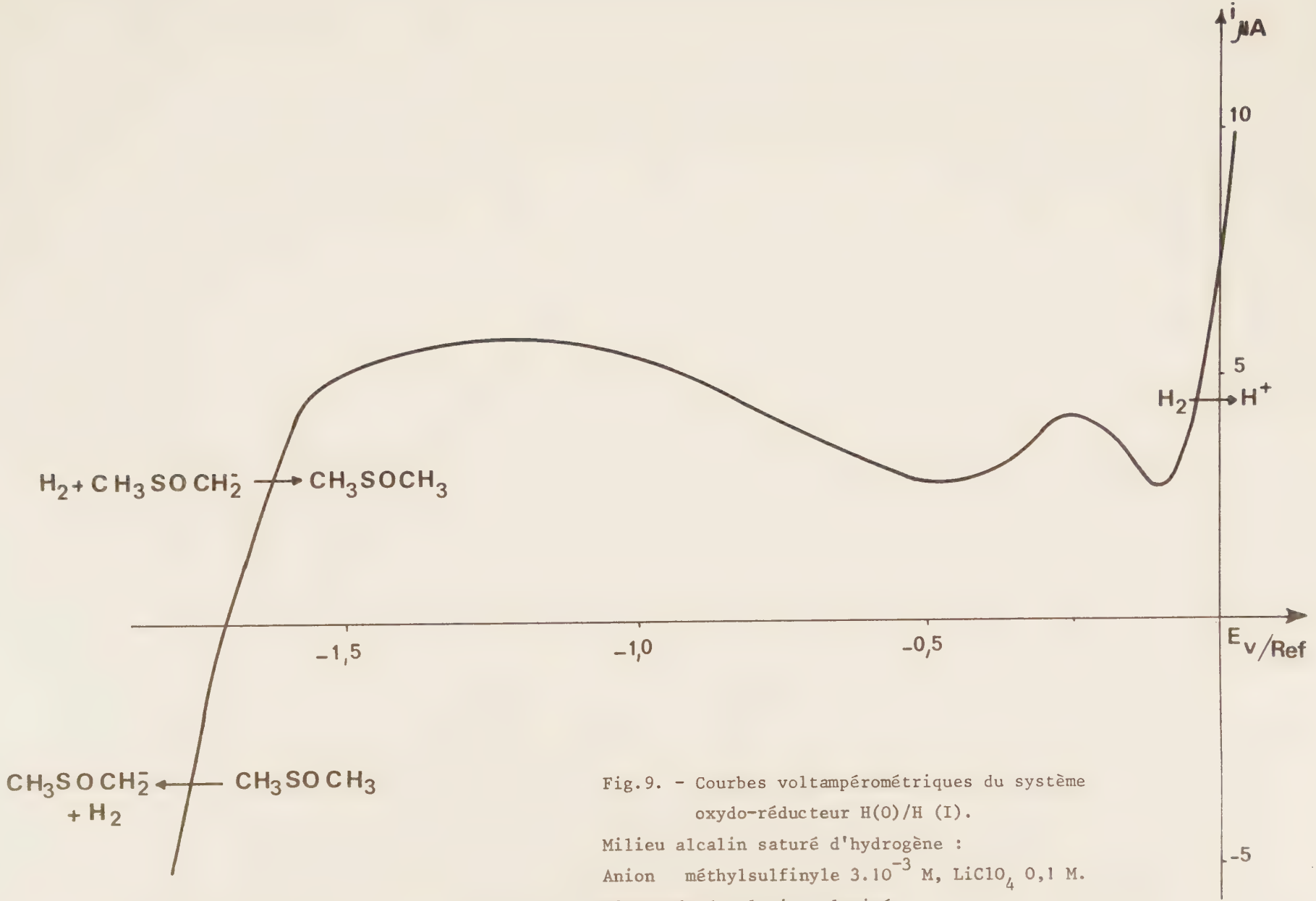


Fig.9. - Courbes voltampérométriques du système oxydo-réducteur H(O)/H (I).

Milieu alcalin saturé d'hydrogène :

Anion méthylsulfinyle 3.10^{-3} M, $LiClO_4$ 0,1 M.

Electrode de platine platiné.

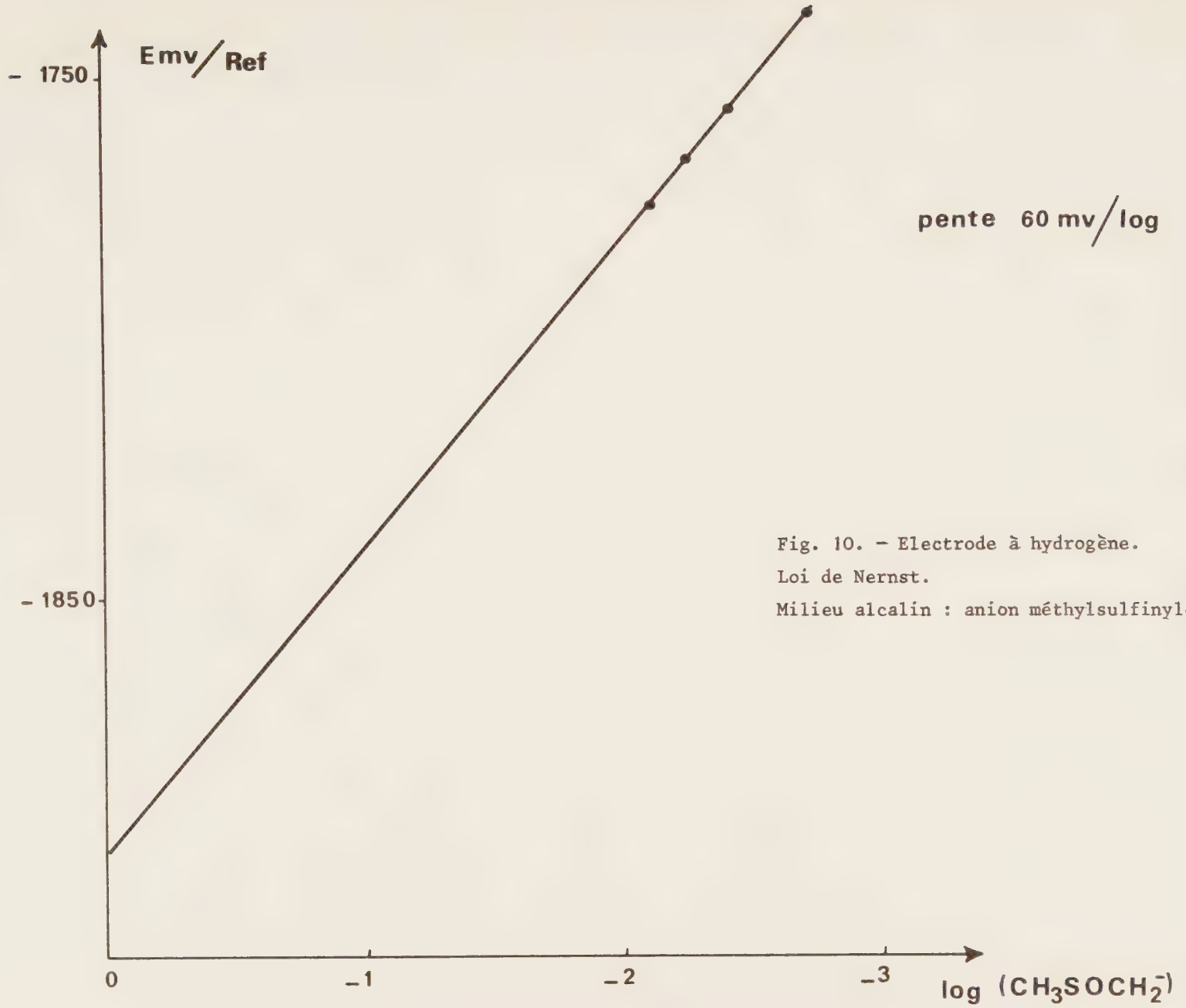


Fig. 10. – Electrode à hydrogène.
Loi de Nernst.
Milieu alcalin : anion méthylsulfinyle.

E'° est le potentiel d'équilibre pour $(CH_3SOCH_2^-) = 1$.

Le produit ionique K_i du diméthylsulfoxyde est donné par l'expression :

$$K_i = (H^+)\ (CH_3SOCH_2^-) = 10^{-\frac{E^\circ - E'^\circ}{0,059}}$$

A force ionique constante et égale à 0,1 M nous avons obtenu pour E° et E'° les valeurs suivantes : 0,070 et -1,900 V, d'où

$$pK_i = 33,3 \pm 0,5.$$

Cette valeur est très différente de celle publiée par T.B. REDDY (13) ($pK_i = 17,3$), mais compatible avec celle proposée pour la constante d'acidité du diméthylsulfoxyde dans l'échelle pK_{H_2O} ($pK_{H_2O}^{DMSO} = 33,1$ résultat obtenu par extrapolation de la méthode des indicateurs de HAMMETT (51d) ; $pK_{H_2O}^{DMSO} = 32$ à 33 estimation à partir de mesures cinétiques concernant la tritiation du diméthylsulfoxyde (60)).

III. - DETERMINATION DU PRODUIT DE SOLUBILITE DES HYDROXYDES ALCALINS

Le fonctionnement de l'électrode à hydrogène en milieu basique nous a permis de constater qu'il fallait utiliser un perchlorate alcalin comme électrolyte support en présence de l'anion méthylsulfinyle. L'addition de ce réactif provoque dans un premier temps l'élimination de l'eau résiduelle sous forme d'hydroxyde alcalin solide. Nous avons analysé ce phénomène et entrepris de déterminer le produit de solubilité de ces composés.

La figure 11 met en évidence la vague de réduction de l'eau en présence d'un cation alcalin correspondant à un hydroxyde peu soluble dans le diméthylsulfoxyde. En milieu perchlorate alcalin ou en présence de perchlorate de tétraéthylammonium, produit qui contient des traces de sodium (environ 0,2%), l'eau résiduelle des solutions est réduite à l'électrode et l'on observe la précipitation de l'hydroxyde alcalin insoluble. Les courbes voltampérométriques

correspondantes tracées en présence d'une quantité connue d'eau et d'un excès d'hydroxyde alcalin solide permettent de déterminer les produits de solubilité de ces hydroxydes.

La réaction de réduction de l'eau s'écrit :

$$2\ H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2\ HO^-$$

avec

$$E = E^\circ_1 + 0{,}03 \log \frac{(k_{HO^-})^2 k_{H_2}}{(k_{H_2O})^2} + 0{,}03 \log \frac{(i - i_{H_2O})^2}{(i_{HO^-} - i)^2\ (i_{H_2} - i)} \qquad (1)$$

En présence d'un alcalin, l'on a :

$$2\ H_2O + 2\ M^+ + 2e \rightleftarrows H_2 + 2\ MOH \downarrow$$

avec

$$E = E^\circ_2 + 0{,}03 \log \frac{k_{H_2}}{(k_{H_2O})^2 (k_{M^+})^2} + 0{,}03 \log \frac{(i-i_{H_2O})^2\ (i-i_{M^+})^2}{(i_{H_2} - i)} \qquad (2)$$

E°_1 est le potentiel normal du couple H_2O/H_2 et E°_2 le potentiel normal apparent de ce même couple en solution saturée d'hydroxyde.

$$E^\circ_2 = E^\circ_1 - 0{,}06\ pK_s$$

K_s étant le produit de solubilité de l'hydroxyde.

Si l'on opère en l'absence d'hydrogène et en milieu relativement concentré en eau, l'équation (2) devient :

$$E = E^\circ_2 + 0{,}03 \log \frac{k_{H_2}}{(k_{M^+})^2} + 0{,}06 \log (H_2O) + 0{,}03 \log \frac{(i - i_{M^+})^2}{-\ i} \qquad (2')$$

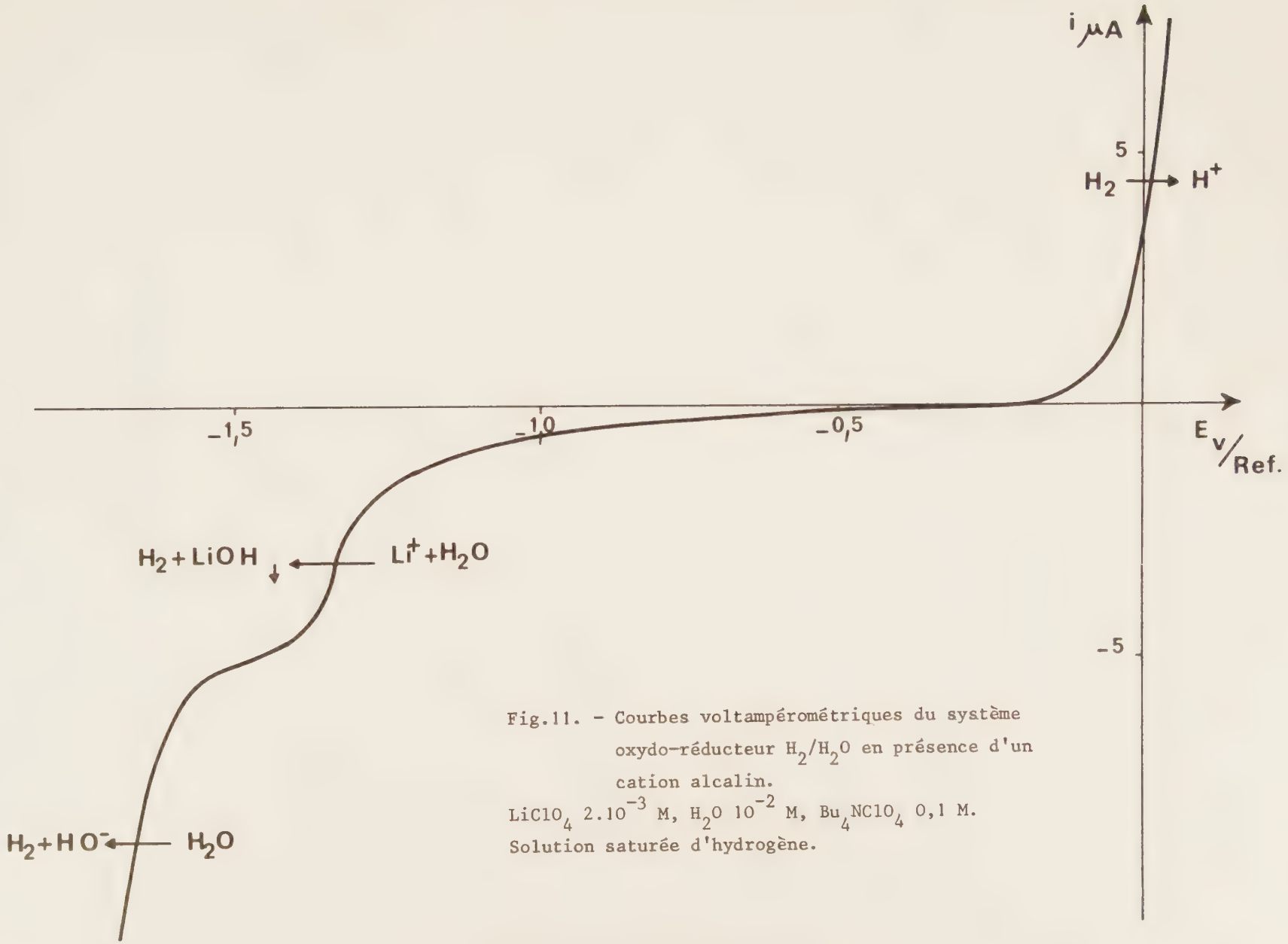


Fig.11. - Courbes voltampérométriques du système oxydo-réducteur H_2/H_2O en présence d'un cation alcalin.

$LiClO_4$ 2.10^{-3} M, H_2O 10^{-2} M, Bu_4NClO_4 0,1 M.

Solution saturée d'hydrogène.

pour

$$i = \frac{i_{M^+}}{2} \text{ avec } i_{M^+} = - k_{M^+} (M^+) \text{ , } E = E_{1/2}$$

$$E_{1/2} = E^\circ_2 + 0,03 \log \frac{k_{H2}}{k_{M^+}} + 0,06 \log (H_2O) + 0,03 \log \frac{(M^+)}{2} \qquad (2'')$$

La mesure de $E_{1/2}$ permet donc, connaissant E°_1 et les concentrations de la solution en eau et en cation alcalin, de déterminer le produit de solubilité d'un hydroxyde alcalin dans le diméthylsulfoxyde.

Les coefficients de diffusion k_{M^+} et k_{H_2} ont été déterminés expérimentalement, en mesurant la hauteur des paliers de diffusion pour des concentrations connues de M^+ et de H_2. Pour l'hydrogène, nous avons utilisé la valeur de la solubilité mesurée par J.H. DYMOND (61). Les résultats obtenus sont les suivants :

Hydroxyde	pK_s	Solubilité (13)
LiOH	9	
KOH	6	10^{-3} M
NaOH	7,5	10^{-4} M

Ces valeurs sont en bon accord avec les solubilités déterminées par T.B. REDDY (13) pour la soude et la potasse.

IV. - DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ACIDITE DE QUELQUES COUPLES ACIDE - BASE.

Les pk_A ont été calculés à partir de mesures potentiométriques à courant nul effectuées sur des solutions tampons saturées d'hydrogène à la pression at-

mosphérique à 25°C. Ces solutions ont été obtenues en ajoutant à un acide de concentration C une solution d'anion méthylsulfinyle ou d'hydroxyde de tétrabutylammonium de concentration $\frac{C}{2}$ dans le cas des systèmes HA/A^-, ou bien en ajoutant à la base de concentration C une solution d'acide paratoluènesulfonique de concentration $\frac{C}{2}$ dans le cas des systèmes HB^+/B. Les expériences ont été conduites de la manière suivante : la concentration de l'acide (ou de la base)étant maintenue constante, nous avons fait varier celle de la base (ou de l'acide) et tracé la courbe : potentiel d'équilibre = f $\frac{(\text{base})}{(\text{acide})}$ afin de nous assurer du bon fonctionnement de l'électrode à hydrogène dans chaque cas. Pour un mélange tampon, le pH est donné par l'expression :

$$pH = pK_A + \log \frac{(base)}{(acide)}$$

ce qui permet, connaissant le pH et le rapport $\frac{(base)}{(acide)}$; de calculer le pK_A.

Pour chacun des couples acide - base étudié, nous avons de plus vérifié, que le potentiel mesuré correspondait bien à un potentiel défini, en traçant la courbe voltampérométrique du tampon.

Les résultats sont résumés dans les tableaux suivants.: VIII, IX .

REMARQUES :

1. Pour les acides dont les pK_A sont inférieurs à 23 l'électrolyte support utilisé est du perchlorate de tétraéthylammonium ou de tétrabutylammonium. En milieu plus fortement basique, ces électrolytes supports sont décomposés assez rapidement (5 à 13 % à l'heure) en amine tertiaire et en carbures correspondants (43). Ce phénomène empêche alors la détermination précise du pH d'une solution en leur présence puisque la composition de celle-ci évolue constamment.

2. La mesure du pK_A de l'eau constitue une exception en ce qui concerne la nature de l'électrolyte support utilisé. Dans ce cas particulier, l'insolubilité des hydroxydes alcalins ne permet pas d'utiliser le perchlorate de lithium qui est l'électrolyte support employé en milieu très basique (à partir de pH =23). Nous avons donc effectué la mesure du pK_A de l'eau en présence d'un cation ammonium quaternaire (Bu_4NClO_4), les concentrations de réactifs étant assez élevées

TABLEAU VIII

pK_A des couples acide-base HA/A^- en milieu de force ionique 0,1M.

Acide	Origine des produits (x)	pK_A	JAMBON (56)	KOLTHOFF (54)	RITCHIE (53)	REDDY (13)	JASINSKI (55)
Thiosalicylique	a I	5,2					
Phtalique I	c I	6,2					
Oxalique I	c I	6,2					
Sulfamique	e I	6,5					
Salicylique	e I	6,6	6,7	6,8		6,9	6,9
Thioacétique	a I	6,7					
Trithiocyanurique	a I	6,7					
Dihydroxy-2,5 benzoïque	b I	7,1					
Dihydroxy-2,4 benzoïque	b II	7,5					
Rhodanine	a I	7,7					
Dihydro-2,5 phtalique I	f	8,3					
Monochloracétique	d I	8,9					
Thiophénol	d II	9,8					
Benzoïque	c I	10,9	10,9	11,1	11,0	10,0	10,0
o-toluidique	b I	11,0					
m-toluidique	b I	11,0			11,0		
p-toluidique	b I	11,2					
Phénylacétique	b I	11,6					
Acétique	d I	12,6	12,7	12,6	11,6	11,4	
Thio-2 hydantoïne	a I	12,8					
Acétylacétone	c I	13,6			13,4		
Cyanhydrique	c I	13,7			12,9		
Oxalique (II)	c I	14,9					
Résorcinol	c II	15,3					
Dihydro-2,5 phtalique II	f	15,6					
Phtalique II	c I	16,0					
p-chlorophénol	d I	16,1					
Nitrométhane	d I	16,5			15,9		
Phénol	c I	16,9		15,9			
m-crésol	d I	17,0					
Thiourée	c I	20,5					
Diphénylamine	b I	23,6					
Dichloro-2,5 aniline	b I	24,6					
Urée	c I	25,1					
Dichloro-2,4 aniline	b I	25,3					
Métachloroaniline	b I	26,7					
Eau		28,2					
Triphénylméthane	d II	30,0			28,8		

(x) - voir annexe expérimentale.

N.B. - 1. Tous les couples acide-base ont été étudiés en utilisant des tampons dans la gamme de concentration 10^{-3} - 10^{-2} M. Pour quelques composés, un seul mélange tampon a pu être réalisé : tampon 10^{-3} M pour les acides dihydro-2,5 phtalique et cyanhydrique, tampon 10^{-2} M pour la métachloroaniline, l'eau et le triphénylméthane.

2. L'acide trichloroacétique réagit assez rapidement sur le solvant, son pK_A apparent serait de l'ordre de 4.

TABLEAU IX

pK_A des couples acide-base HB^+/B en milieu de force ionique 0,1 M.

Base	Origine des produits (x)	Concentration des tampons	pK_A	JAMBON (56)	KOLTHOFF (54)
Pyridine	d I	10^{-3} M 10^{-2} M	3,5	3,5	3,4
Aniline	c I	10^{-3} M 10^{-2} M	3,7		3,6
Méthyl-2 pyridine	d II	10^{-3} M 10^{-2} M	4,0		
Diméthyl-2,4 pyridine ..	d II	10^{-3} M 10^{-2} M	4,5		
p-toluidine	b II	10^{-3} M 10^{-2} M	4,5		
o-phénylénediamine	d II	10^{-3} M 10^{-2} M	4,8		
Triphénylguanidine	b II	10^{-3} M 10^{-2} M	5,4		
Tributylamine	b II	10^{-3} M 10^{-2} M	8,3		8,4
Diphénylguanidine	b II	10^{-3} M 10^{-2} M	8,6		
Dibutylamine	b II	10^{-3} M 10^{-2} M	10,0		10,0
Pipéridine	c I	10^{-3} M 10^{-2} M	10,6		
Pyrrolidine	f	10^{-3} M 10^{-2} M	10,8		

(x) voir annexe expérimentale.

N.B. Les premiers termes des amines aliphatiques sont trop volatils pour que leur pK_A puisse être mesuré par cette méthode, le barbotage d'hydrogène ayant pour effet d'éliminer la base de la solution.

(10^{-2} M) pour que leurs variations pendant la durée de l'expérience puissent être considérées comme négligeables. L'équilibre s'établit avant qu'une évolution notable de la solution n'intervienne.

3. Dans le cas des acides très faibles, la manipulation est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, l'eau résiduelle est éliminée par addition de la quantité nécessaire d'anion méthylsulfinyle, les ions hydroxyle formés précipitant sous forme de lithine, puis, dans un deuxième temps, l'addition d'un excès d'anion de COREY conduit au mélange tampon HA/A^-. Cette technique permet en particulier de mesurer le pK_A de couples acide - base plus faibles que l'eau comme par exemple le triphénylméthane (pK_A = 30,0).

4. Toutes nos mesures ont été effectuées à force ionique constante (0,1M). Les valeurs de pK_A extrapolées à force ionique nulle diffèrent de moins de 0,3 unité de celles présentées dans les tableaux VIII et IX.

DISCUSSION :

De nombreuses valeurs de constante d'acidité mesurées dans le diméthylsulfoxyde ont été publiées. Il convient de distinguer deux catégories de mesures : d'une part, celles de I.M. KOLTHOFF et coll. (13, 48, 54), de C.D. RITCHIE et coll. (53), de T. JASINSKI (55) et les nôtres donnant directement les valeurs pK_{DMSO} ; d'autre part, celles de E.C. STEINER et coll. (51), R. STEWART et coll. (50) et K. BOWDEN et coll. (52) qui utilisent la méthode des indicateurs de HAMMETT et calculent des pK_{H_2O}. Dans le premier cas, les différents résultats obtenus doivent être cohérents ; dans le second, à notre avis, seules les " acidités relatives " sont comparables.

Les mesures antérieures des pK_{DMSO} ont été effectuées soit par potentiométrie (13, 48, 53, 54, 55, 56, 62 ,) soit par spectrophotométrie (13, 48, 54)(cf tableaux VIII et IX).. En général, l'accord entre les mesures concernant un même couple acide - base est satisfaisant, les valeurs de pK_A différant au maximum d'une unité. Toutefois ,on note pour l'acide benzoïque et l'acide acétique deux groupes de résultats (10 et 11 pour le premier, 11,6 et 12,6 pour le second). La cause de ces dispersions doit sans doute être recherchée dans

les conditions expérimentales très différentes utilisées par les auteurs et, plus particulièrement, dans la nature de la base ou de l'électrolyte support employé, les pK_A obtenus étant systématiquement plus faibles lorsque les manipulations ont été effectuées en présence d'un cation alcalin de concentration supérieure à 5.10^{-3} M. Ce phénomène est bien mis en évidence par les résultats publiés par I.M. KOLTHOFF et T.B. REDDY (48) d'une part, puis par I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI Jr. et S.B. BHOWNIK (54) d'autre part (cf. tableau X).

La cause de ces divergences doit être attribuée à la dissociation incomplète des sels alcalins d'acides faibles (63).

Les constantes d'acidité pK_{DMSO} mesurées par les différents auteurs se rapportent essentiellement à la région acide du solvant. Dans ce domaine, les résultats sont en assez bon accord. Les déterminations de pK_{DMSO} en milieu alcalin sont trop peu nombreuses pour permettre une comparaison valable.

La confrontation de nos résultats avec ceux obtenus par la méthode de HAMMETT est beaucoup plus délicate, la valeur absolue des pK_A de HAMMETT étant contestable (voir à ce sujet 51c,51d,53c,64,65).). Pour déduire de mesures effectuées dans l'échelle de HAMMETT, la constante d'acidité d'un couple acide - base dans le diméthylsulfoxyde, il faut tenir compte de la solvatation des différentes espèces mises en jeu ce qui n'est pas possible dans l'état actuel des études entreprises sur ce solvant. Dans ces conditions, seule une comparaison des différences de pK (ΔpK_{H2O} et ΔpK_{DMSO}) est possible.

R. STEWART (50b) trouve un ΔpK_{H2O} de 3,2 unités entre la diphénylamine et la métachloroaniline ; pour notre part, nous obtenons un ΔpK_{DMSO} de 3,1. De même, entre le triphénylméthane et le diméthylsulfoxyde E.C. STEINER (51d) trouve un ΔpK de 4,8 contre 4,4 dans notre cas. Les quelques comparaisons que nous pouvons faire montrent un accord satisfaisant. Il y a cependant une exception en ce qui concerne l'eau que nous trouvons plus acide que le triphénylméthane (ΔpK_{DMSO} = - 1,8) au contraire de E.C. STEINER (51d) (ΔpK_{H2O} = 0,1).

Pour confirmer ce résultat, nous avons tenté d'obtenir de l'anion triphénylméthyle en présence de faibles quantités d'eau ; l'essai a été négatif. Au contraire, l'addition d'anion méthylsulfinyle à une solution anhydre de triphénylméthane dans le diméthylsulfoxyde fait apparaître immédiatement la coloration rouge caractéristique de ϕ_3C^-. Cette coloration disparaît instantanément par

TABLEAU X

Mesure de la constante d'acidité de quelques couples acide - base en présence de différents tampons.

ACIDE ETUDIE	Réf. 13, 48			Réf. 54		
	pK_A	Nature du cation	Méthode de mesure	pK_A	Nature du cation	Méthode de mesure
Dinitro-2,6 chloro-4 phénol	3,65		(conductimétrie (spectrophotométrie	3,54		(conductimétrie (spectrophotométrie
Acide salicylique	6,6		spectrophotométrie	6,8	R_4N^+	potentiométrie
Vert de bromocrésol	7,0	Na^+	spectrophotométrie	7,4	R_4N^+	spectrophotométrie
Acide benzoïque	10,0	Na^+	spectrophotométrie	11,0	R_4N^+	potentiométrie
Bleu de bromothymol	10,2	Na^+	spectrophotométrie	11,3	R_4N^+	spectrophotométrie
Acide acétique	11,4	Na^+	(potentiométrie (spectrophotométrie	12,6	R_4N^+	potentiométrie

addition d'eau de concentration équivalente à celle de $CH_3SOCH_2^-$. Cette expérience confirme que l'eau est certainement un acide plus fort que le triphénylméthane.

Nous n'avons étudié qu'un très petit nombre d'acides dont les pK_A ont été déterminés dans l'échelle de HAMMETT. En effet, de nombreux indicateurs de HAMMETT sont des dérivés nitrés qui, facilement réductibles, ne peuvent être utilisés en présence de l'électrode à hydrogène. Dans le cas des dérivés du fluorène, nous n'avons pu obtenir jusqu'à présent des résultats reproductibles, leurs solutions évoluant rapidement.

V. - COMPARAISON DES ECHELLES D'ACIDITE DANS L'EAU ET DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

Habituellement on utilise pour comparer les échelles d'acidité établies dans des solvants différents un couple HB^+/B pour lequel l'influence de la constante diélectrique du milieu est théoriquement nulle. Si ce couple est choisi parmi les indicateurs de HAMMETT (enthalpie libre de transfert de B identique à celle de HB^+) le décalage des deux échelles, obtenu en plaçant le couple HB^+/B sur une horizontale mesure la différence de basicité des deux solvants, donc le logarithme décimal de l'enthalpie libre de transfert du proton. Nous avons déterminé cette grandeur dans le cas du transfert de l'eau au diméthylsulfoxyde en utilisant l'hypothèse extrathermodynamique de H. STREHLOW (cf. chapitre V). Les résultats sont représentés sur les figures 12 et 13. Il faut distinguer le comportement des couples HB^+/B de celui des couples HA/A^-.

1) *Acides du type HB^+/B*

Nous donnons dans le tableau XI les valeurs du pK_A d'un certain nombre de couples acide - base dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde.

On peut constater qu'aucun des couples acide - base étudiés ne répond au critère de HAMMETT, c'est-à-dire à l'égalité $\Delta pK_{H_2O\text{-}DMSO} = -5{,}8 = \log \frac{H_2O}{H^+} \frac{DMSO}{\Gamma}$ correspondant sur le graphique à une horizontale. Il faut cependant remarquer que

si l'on considère des séries comme celles des éthylamines A, des butylamines B et des guanidines C, plus la molécule est volumineuse, plus l'on se rapproche du cas idéal (ΔpK = 0,4 , -0,5 et -1,7 pour les éthylamines ; 0,5 , -1,3 et -2,2 pour les butylamines et -1,4 et -3,7 pour les guanidines).

Ce résultat n'est pas surprenant, l'hypothèse de HAMMETT dans ce cas s'identifie à celle des ions volumineux (égalité de l'enthalpie de transfert de ces ions) (5). La comparaison des deux échelles d'acidité quand elle repose sur le choix d'un couple HB^+/B arbitraire est une approximation plus ou moins grossière puisqu'on ne dispose pas de moyens permettant d'affirmer que pour le couple choisi les enthalpies libres de transfert de l'acide HB^+ et de la base B soient les mêmes. A l'appui de cette remarque, on peut constater sur le tableau que le terme $\Delta pK_{H_2O\text{-}DMSO}$ (représentant la différence de solvatation entre HB^+ et B) varie dans des limites importantes (de 0,5 à -3,7 unité) ; il semble donc abusif d'attribuer à sa valeur moyenne une signification précise et en particulier de le comparer au terme $\log \frac{H_2O}{\Gamma_{H^+}} \frac{DMSO}{}$ comme le font implicitement I.M. KOLTHOFF et Coll. (54).

2) Acides du type HA/A⁻

La force des acides de ce type dépend de la constante diélectrique du milieu et par conséquent le passage de l'eau au diméthylsulfoxyde aura d'une manière générale pour effet de diminuer la force apparente de ces acides. Ce phénomène peut être compensé par la différence de solvatation des espèces mises en jeu H^+,A^- et HA.

Sur l'ensemble des couples étudiés la valeur de la différence $pK_{DMSO}-pK_{H_2O}$ varie de 3,1 à 11,3 ; il y a de nombreuses inversions de force (urée, thiourée par exempl) entre différents systèmes acide - base dans l'eau et dans le DMSO. Il n'est pas possible de tirer une conclusion générale de la comparaison des échelles d'acidité pour ces couples HA/A^-.

VI. - CONCLUSION

Les études acide-base dans le diméthylsulfoxyde font ressortir que le proton est très fortement solvaté dans ce milieu. L'électrode à hydrogène est

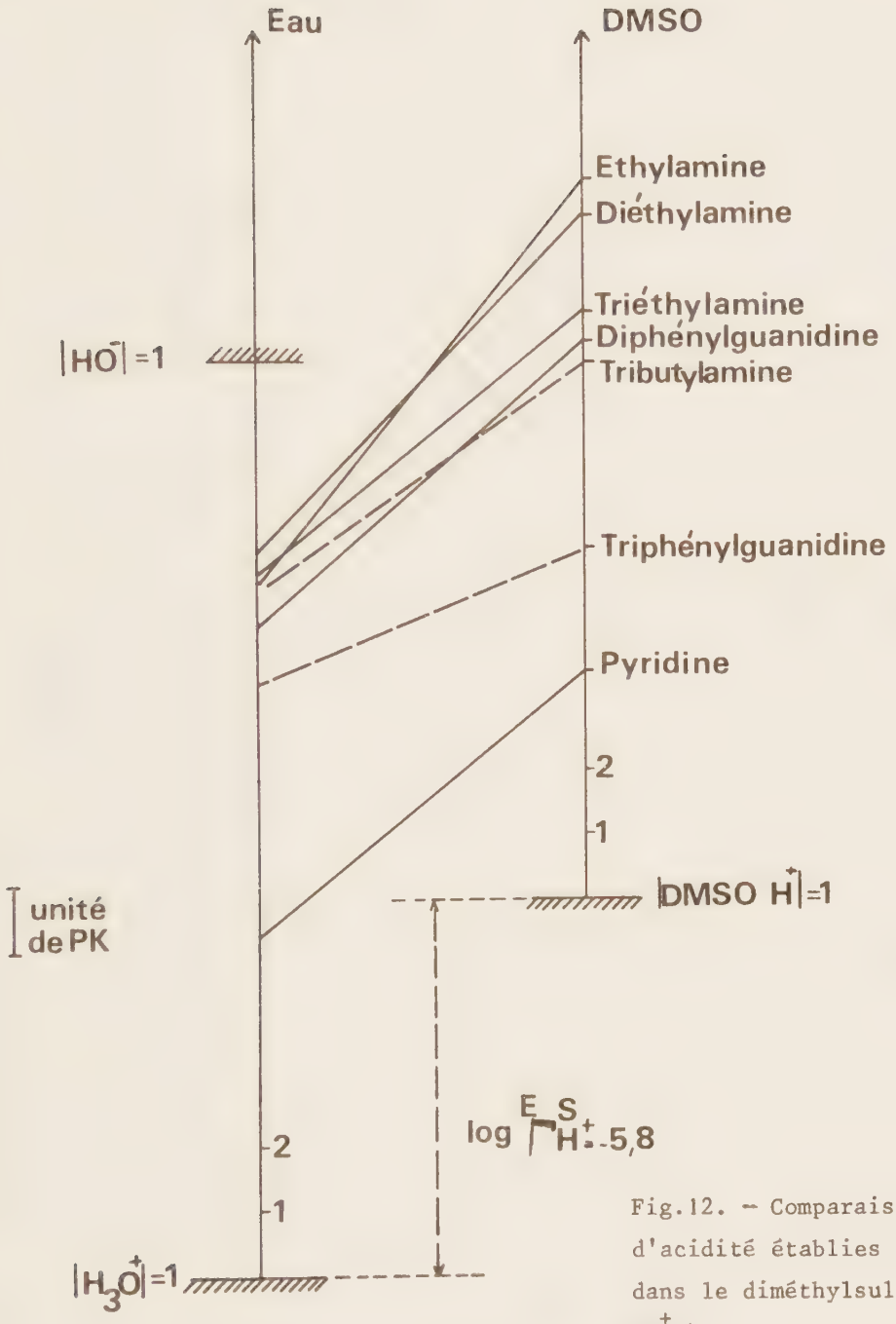


Fig.12. – Comparaison des échelles d'acidité établies dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde (acides HB^+).

TABLEAU XI

Comparaison des constantes d'acidité de quelques couples HB^+/B

dans le diméthylsulfoxyde et dans l'eau.

		pK_{DMSO}	pK_{H_2O}	ΔpK	Réf.
Aniline		3,7	4,6	- 0,9	62
p-toluidine		4,5	5,1	- 0,6	62
pyridine		3,5	5,2	- 1,7	62
pipéridine		10,6	11,1	- 0,5	62
diméthylaminoazobenzène		0,7	3,3	- 2,6	54
A	éthylamine	11,0	10,6	0,4	54
	diéthylamine	10,5	11,0	- 0,5	54
	triéthylamine	9,0	10,7	- 1,7	54
B	n-butylamine	11,1	10,6	0,5	54
	dibutylamine	10,0	11,3	- 1,3	62
	tributylamine	8,3	10,5	- 2,2	62
C	diphénylguanidine	8,6	10,0	- 1,4	62
	triphénylguanidine	5,4	9,1	- 3,7	ce travail
	tétraméthylguanidine	13,2	13,6	- 0,4	54

TABLEAU XI

Comparaison des constantes d'acidité de quelques couples HB^+/B

dans le diméthylsulfoxyde et dans l'eau.

	pK_{DMSO}	pK_{H_2O}	ΔpK	Réf.
Aniline	3,7	4,6	- 0,9	62
p-toluidine	4,5	5,1	- 0,6	62
pyridine	3,5	5,2	- 1,7	62
pipéridine	10,6	11,1	- 0,5	62
diméthylaminoazobenzène	0,7	3,3	- 2,6	54
A éthylamine	11,0	10,6	0,4	54
A diéthylamine	10,5	11,0	- 0,5	54
A triéthylamine	9,0	10,7	- 1,7	54
B n-butylamine	11,1	10,6	0,5	54
B dibutylamine	10,0	11,3	- 1,3	62
B tributylamine	8,3	10,5	- 2,2	62
C diphénylguanidine	8,6	10,0	- 1,4	62
C triphénylguanidine	5,4	9,1	- 3,7	ce travail
C tétraméthylguanidine	13,2	13,6	- 0,4	54

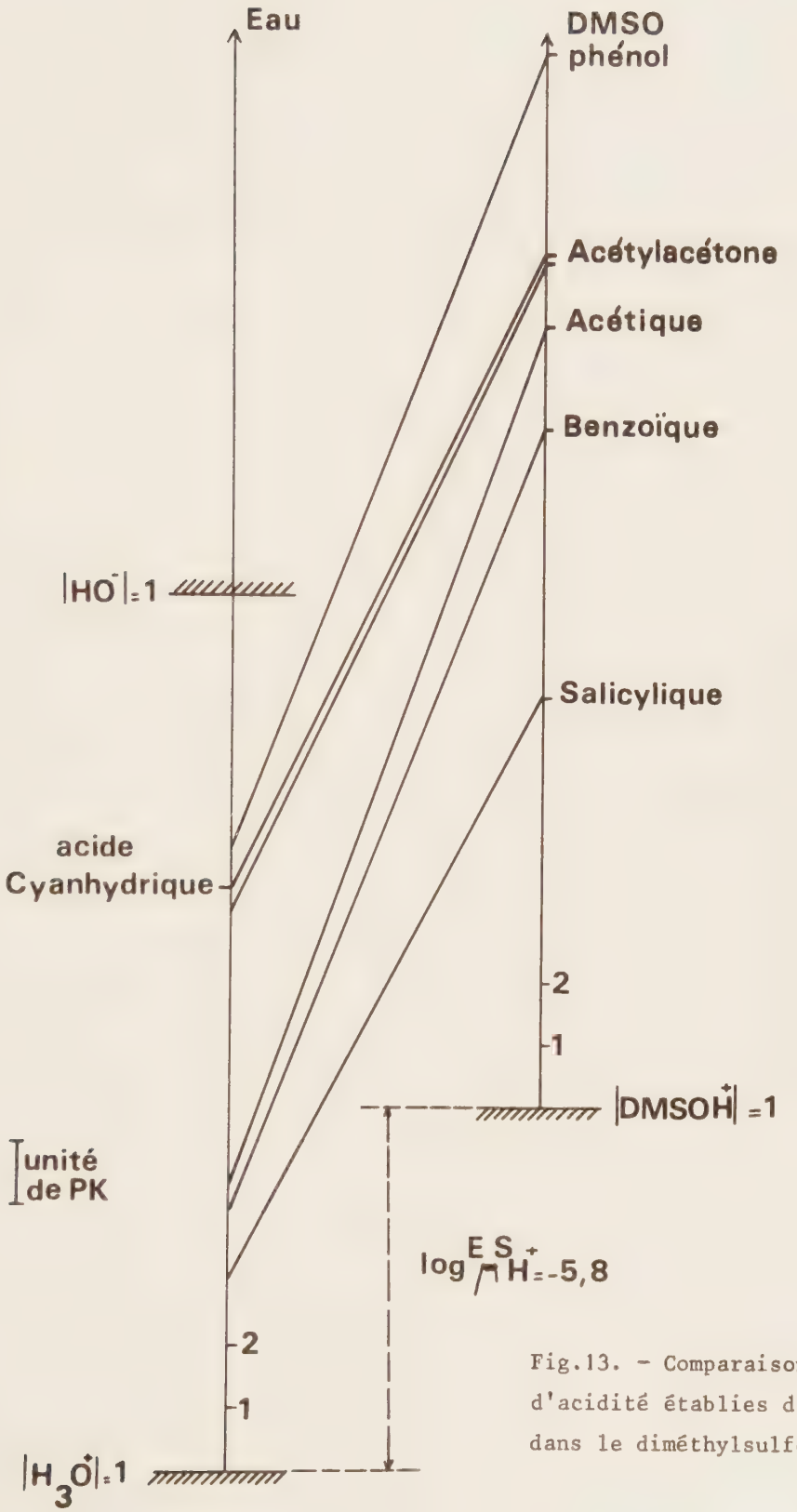


Fig.13. - Comparaison des échelles d'acidité établies dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde (acides HA).

indicatrice de l'activité du proton solvaté dans tout le domaine d'acidité du solvant. Son utilisation a permis de déterminer les constantes d'acidité d'un certain nombre de couples acide - base du type HA/A^- et HB^+/B et le produit de solubilité des hydroxydes alcalins. De tous les solvants dipolaires aprotiques couramment utilisés en électrochimie, le diméthylsulfoxyde est le plus basique. Son produit ionique est très élevé ; l'utilisation de l'anion méthylsulfinyle permet d'atteindre facilement des milieux très alcalins souvent peu accessibles en pratique.

CHAPITRE IV

LES REACTIONS DE FORMATION DE COMPLEXES DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

Nous avons vu dans le chapitre I qu'une partie importante des travaux publiés sur le diméthylsulfoxyde se rapportait à la chimie de coordination. Nous avons donc étudié dans quelques cas particuliers les réactions de formation de complexes dans ce solvant.

Précédemment (cf. chapitre II) nous avons montré que l'électrode d'argent était indicatrice de l'activité des ions argent en solution. La potentiométrie à intensité nulle constitue donc un moyen simple d'étude des complexes de l'argent (I) dans le diméthylsulfoxyde. Nous nous sommes intéressés aux complexants suivants : halogénures (Cl^-, Br^-, I^-), pseudo-halogénures (CN^-, SCN^-, N_3^-), acétate ACO^- et tétraphénylborate $B\Phi_4^-$.

Avec les complexants cités, l'argent (I) forme principalement des complexes insolubles, aussi avons-nous voulu examiner le comportement d'autres cations (Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}) conduisant uniquement à des complexes solubles.

Par ailleurs, étant donné l'intérêt présenté par le complexe iode-iodure dans la comparaison des propriétés des solvants, nous avons été amené à reprendre la détermination de la constante de stabilité de ce complexe dans le diméthylsulfoxyde, les résultats publiés présentant une dispersion anormale.

I. - COMPLEXES DE L'ARGENT (I)

Le comportement de l'argent (I) en présence d'halogénures ou de pseudo-halogénures a été décrit par quelques auteurs (66,67,68,69,70,71). Toutefois, les résultats sont assez contradictoires aussi bien en ce qui concerne la nature que la stabilité des complexes formés. Dans le but d'identifier les espèces existantes et d'évaluer leur constante de stabilité, nous avons repris l'étude des complexes de l'argent (I) avec les ions Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, N_3^-, ACO^- et $B\Phi_4^-$.

1) Principe des mesures et notations

La formule des composés formés est déduite de l'analyse des courbes obtenues lors du titrage d'une solution d'un sel d'ammonium quaternaire par du perchlorate d'argent (I). La force ionique des solutions en général voisine de 0,1 M reste sensiblement constante durant toute l'expérience ; l'électrolyte support utilisé est du perchlorate de tétraméthylammonium 0,1 M. Les titrages sont suivis par conductimétrie et potentiométrie à intensité nulle. Les constantes de stabilité des complexes sont déterminées à partir de l'exploitation mathématique de la courbe potentiométrique (pour le détail des calculs, voir (18) et (44)).

Le produit de solubilité K_s est défini par la relation

$$K_s = |Ag^+| \; |X^-| .$$

Les constantes de formation des complexes β_{nm} sont définies suivant la convention internationale (I.U.P.A.C. - 1953) (72) ; ainsi la constante d'équilibre de la réaction

$$m\,M + n\,L \rightleftharpoons Mm\,Ln$$

s'écrit

$$\beta_{nm} = \frac{|Mn\,Ln|}{|M|^m \; |L|^n}$$

2) Complexes avec les ions chlorure, bromure et cyanure :

Ces anions donnent avec l'argent (I) trois espèces distinctes, AgX insoluble AgX_2^- et Ag_2X^+ solubles. Les courbes de titrage conductimétrique et potentiométrique obtenues sont représentées sur les fig. 14, 15 et 16.

a) Complexes anioniques et moléculaires : Les constantes de stabilité calculées à partir des mesures expérimentales sont données dans le tableau XIII.

Dans le cas des ions chlorure et bromure nos résultats sont en bon accord avec ceux de A.J. PARKER (68) de D.C. LUEHRS (69) et de J.N. BUTLER (71) mais différent de ceux de RUMBAUT (67). Cette divergence serait dûe selon J.N. BUTLER (71) à la formation de paires d'ions entre les complexes de l'argent (I) et le nitrate d'ammonium utilisé par cet auteur comme électrolyte support.

b) Complexes cationiques : Si après le point équivalent correspondant à la formation du complexe insoluble on continue à ajouter du perchlorate d'argent à la solution, on constate que le potentiel expérimental est inférieur au potentiel théorique calculé en considérant que l'excès d'argent (I) versé reste sous forme d'ions Ag^+ libres. Cette observation confirme l'existence de complexes cationiques envisagée antérieurement par LUEHRS (70). Nous avons calculé la constante de stabilité de ces complexes :

	$p\beta_{12}$	
Complexant	nos résultats	LUEHRS (70)
Chlorure	- 10,4	- 7,73
Bromure	- 10,9	- 8,23
Cyanure	- 15,0	

Ces résultats présentent une différence systématique avec ceux de LUEHRS (70). Cette divergence est imputable à notre avis à la précision même de la mesure qui est médiocre dans les ceux cas ; on détermine en effet la concentration de l'halogénure, quantité très petite, par différence de deux

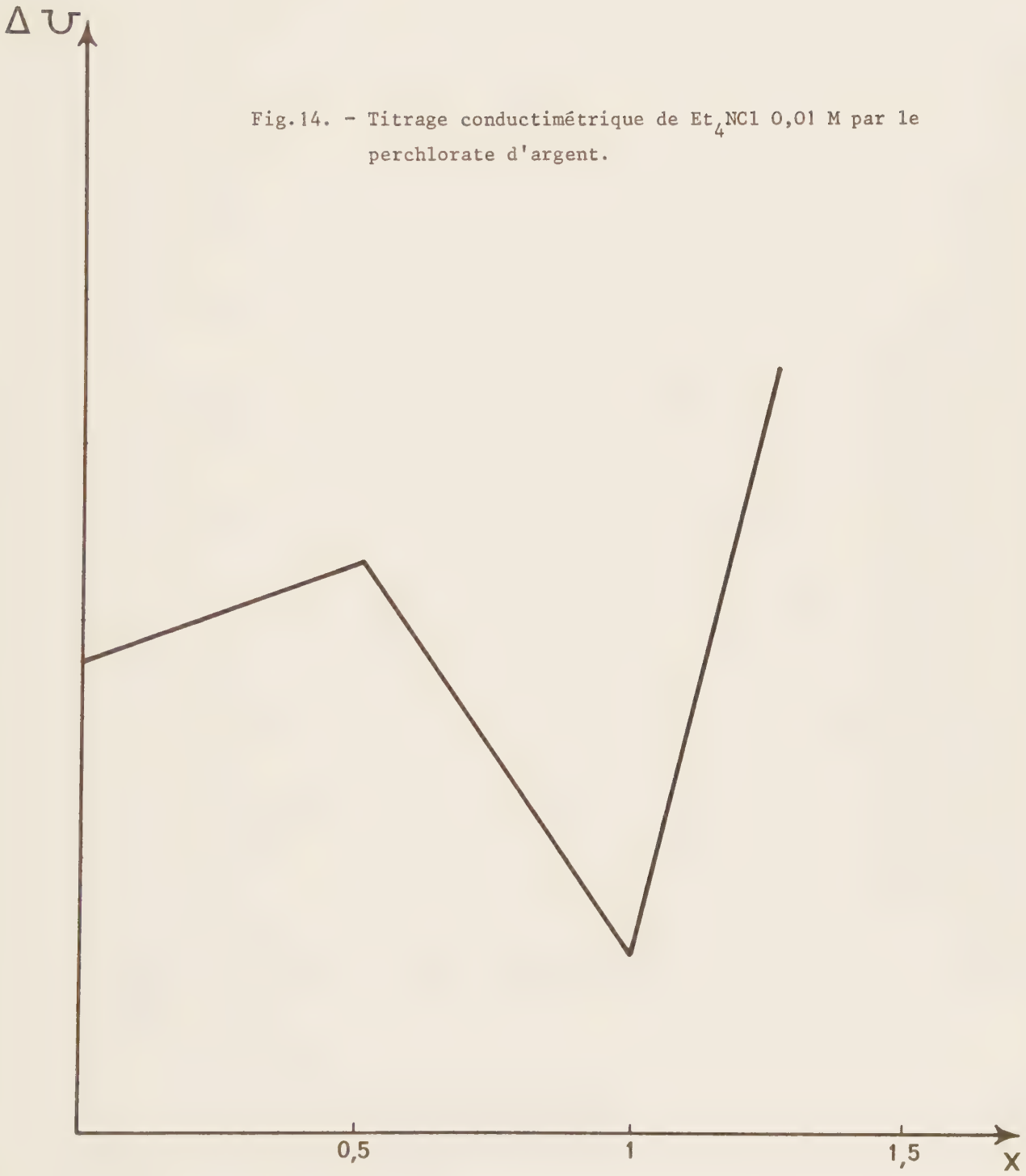


Fig.14. - Titrage conductimétrique de Et_4NCl 0,01 M par le perchlorate d'argent.

Fig. 15. - Titrage potentiométrique de Et_4NCl 0,01M par le perchlorate d'argent ; milieu Et_4NClO_4 0,1M.

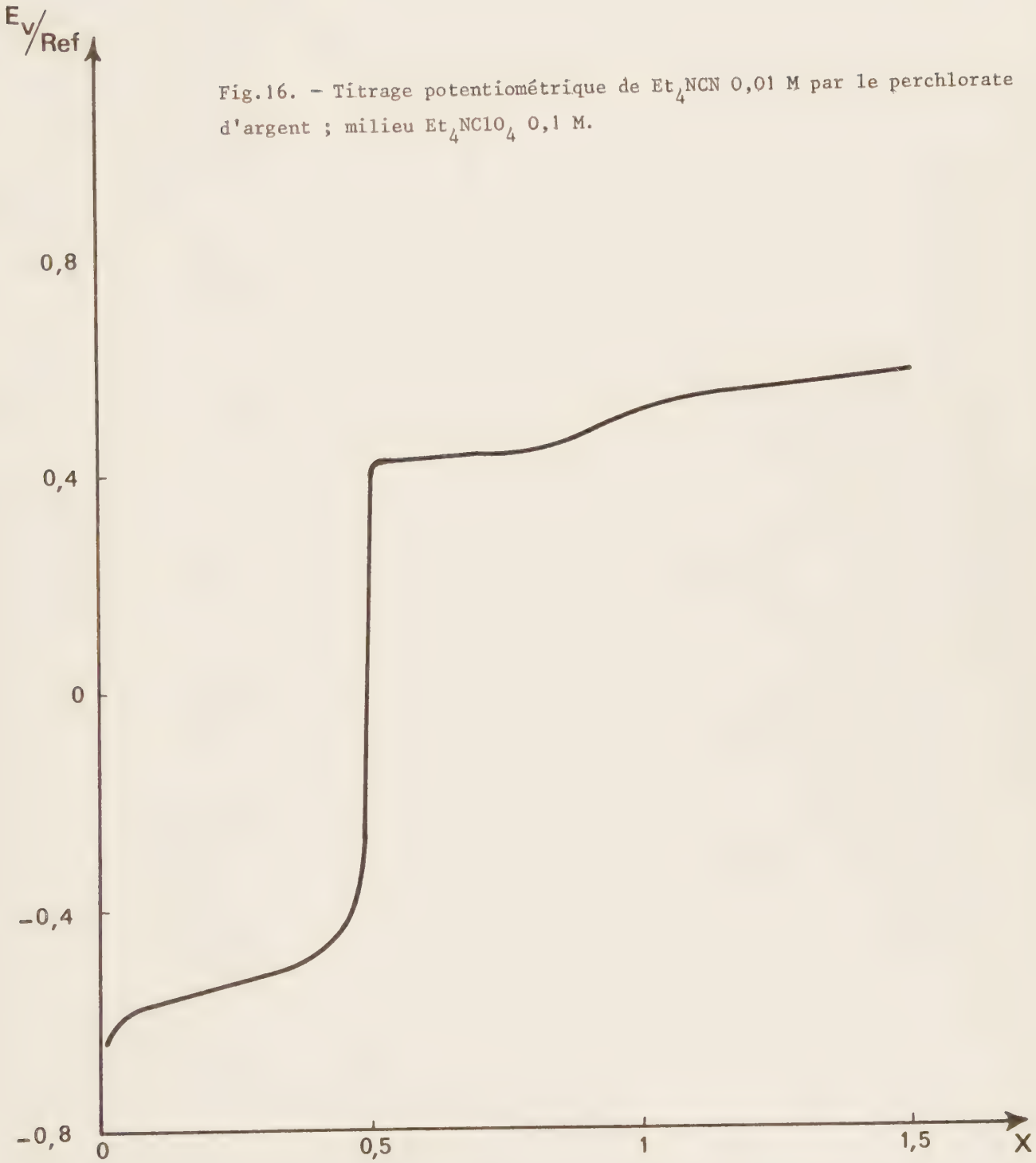


Fig.16. – Titrage potentiométrique de Et_4NCN 0,01 M par le perchlorate d'argent ; milieu Et_4NClO_4 0,1 M.

TABLEAU XIII

Complexant	$p\beta_{21}$ Nos résultats	$p\beta_{21}$ LUEHRS (69)	$p\beta_{21}$ PARKER (68)	$p\beta_{21}$ RUMBAUT (67)	$p\beta_{21}$ BUTLER (71)	pK_s Nos résultats	pK_s LUEHRS (69)	pK_s PARKER (68)	pK_s RUMBAUT (67)	pK_s BUTLER (71)
Chlorure	- 11,7	- 12	- 11,7	- 10,6	- 11,7	10,4	10,4	10,4	9,7	10,3
Bromure	- 12,0	- 11,9	- 11,4	- 10,6		10,9	10,6	10,6	10,1	
Cyanure	- 23,4					14,9				

Constantes de stabilité des complexes chlorure, bromure et cyanure de l'argent (I) dans le diméthylsulfoxyde.

Complexant	$p\beta_{21}$ Nos résultats	$p\beta_{21}$ PARKER (68)	$p\beta_{21}$ LUEHRS (69)	$p\beta_{32}$ Nos résultats	$p\beta_{43}$ Nos résultats	pK_s Nos résultats	pK_s PARKER (68)	pK_s LUEHRS (69)
Iodure	- 13,0	- 12,5	- 13,1		- 37,2	12,1	11,4	12,0
Thiocyanate	- 8,4	- 7,4		- 15,9	- 23,5	7,6	7,1	

Constantes de stabilité des complexes iodure et thiocyanate de l'argent (I) dans le diméthylsulfoxyde.

grands nombres. De plus, les équilibres correspondant à la redissolution d'un précipité sont difficiles à atteindre.

La précision de la détermination des constantes de stabilité des complexes cationiques nous semble difficile à améliorer ; en effet il faudrait, pour ce faire, disposer d'une électrode du type X_2/X^- , indicatrice de l'activité de l'halogénure en solution, ce qui est difficilement réalisable, les halogènes réagissant rapidement sur le diméthylsulfoxyde (73,74).

3) Complexes avec les ions iodure et thiocyanate :

Ces anions donnent, outre l'espèce moléculaire AgX↓ et l'espèce cationique Ag_2X^+, plusieurs autres complexes anioniques :

AgI_2^- et $Ag_3I_4^-$ dans le cas de l'iodure,

$Ag(SCN)_2^-$, $Ag_2(SCN)_3^-$ et $Ag_3(SCN)_4^-$ dans le cas du thiocyanate.

a) Complexes anioniques : La formation de $Ag_3I_4^-$ est mise en évidence par la présence d'un point singulier pour x = 0,75 sur les courbes de titrage conductimétrique et potentiométrique (fig.17 et fig 18 , courbe 1). Le thiocyanate donne lui, trois complexes dont la formule et la constante de stabilité ont été déterminées par l'analyse mathématique de la courbe de titrage potentiométrique (fig. 18). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau XIII.

Nos résultats sont en désaccord avec ceux des autres auteurs en ce qui concerne la formule des complexes. En particulier, nos mesures conductimétriques et potentiométriques infirment les conclusions de N.A. RUMBAUT et H.L. PEETERS (67) quant à l'existence de $Ag_2I_3^-$. Dans ces conditions, la comparaison des constantes de stabilité des différents complexes ne peut être valablement effectuée puisque les autres auteurs cités (PARKER et LUEHRS) n'ont pas tenu compte des espèces intermédiaires entre AgX_2^- et AgX↓.

b) Complexes cationiques : Les constantes de stabilité des complexes cationiques ont été déterminées de la même façon que pour les autres halogénures :

	$p\beta_{12}$	
Complexant	nos résultats	LUEHRS (70)
Iodure	- 12,1	- 10,04
Thiocyanate	- 7,6	- 6,4

4) Complexe avec l'ion tétraphénylborate :

Lors du mélange d'une solution de tétraphénylborate de sodium et d'une solution de perchlorate d'argent il y a formation d'un seul complexe, l'espèce $AgB\phi_4$ insoluble. Pour observer la précipitation, il faut cependant que la concentration de la solution en anion $B\phi_4^-$ soit assez élevée (0,05 M). On note au début du titrage un important retard à la précipitation, sans que pour autant il y ait formation de complexe supérieur. Ce phénomène cinétique, relatif à la précipitation des tétraphénylborates a déjà été signalé dans d'autres solvants (75). Le produit de solubilité que nous avons obtenu $pK_s = 4,7$ est voisin de celui déterminé par A.J. PARKER ; $pK_s = 4,6$ (68).

5) Complexes avec les ions azoture et acétate :

Tout comme les chlorure, bromure et cyanure, ces anions forment deux complexes AgX_2^- soluble et AgX insoluble. Par contre, ils ne donnent pas d'espèces cationiques (fig. 19). L'azoture et l'acétate étant des bases faibles dans le diméthylsulfoxyde, la stabilité apparente de leurs complexes est fonction de l'acidité du milieu. Nous avons constaté, qu'en milieu acide, l'argent (I) demeure libre en solution ; la loi de NERNST est même vérifiée pour le système Ag/Ag^+ en présence d'acide acétique. L'influence du pH est cependant moins marquée dans le cas de l'azoture, l'acide azothydrique étant plus fort que l'acide acétique dans le solvant (pK_A respectifs 7,8 et 12,6).

Il nous a été impossible de faire une étude complète de la stabilité apparente des complexes acétate et azoture de l'argent en fonction de l'acidité du milieu car nous ne disposions pas de tampons de pH non complexants de l'argent (I) dans le diméthylsulfoxyde. Les constantes de stabilité données dans le tableau

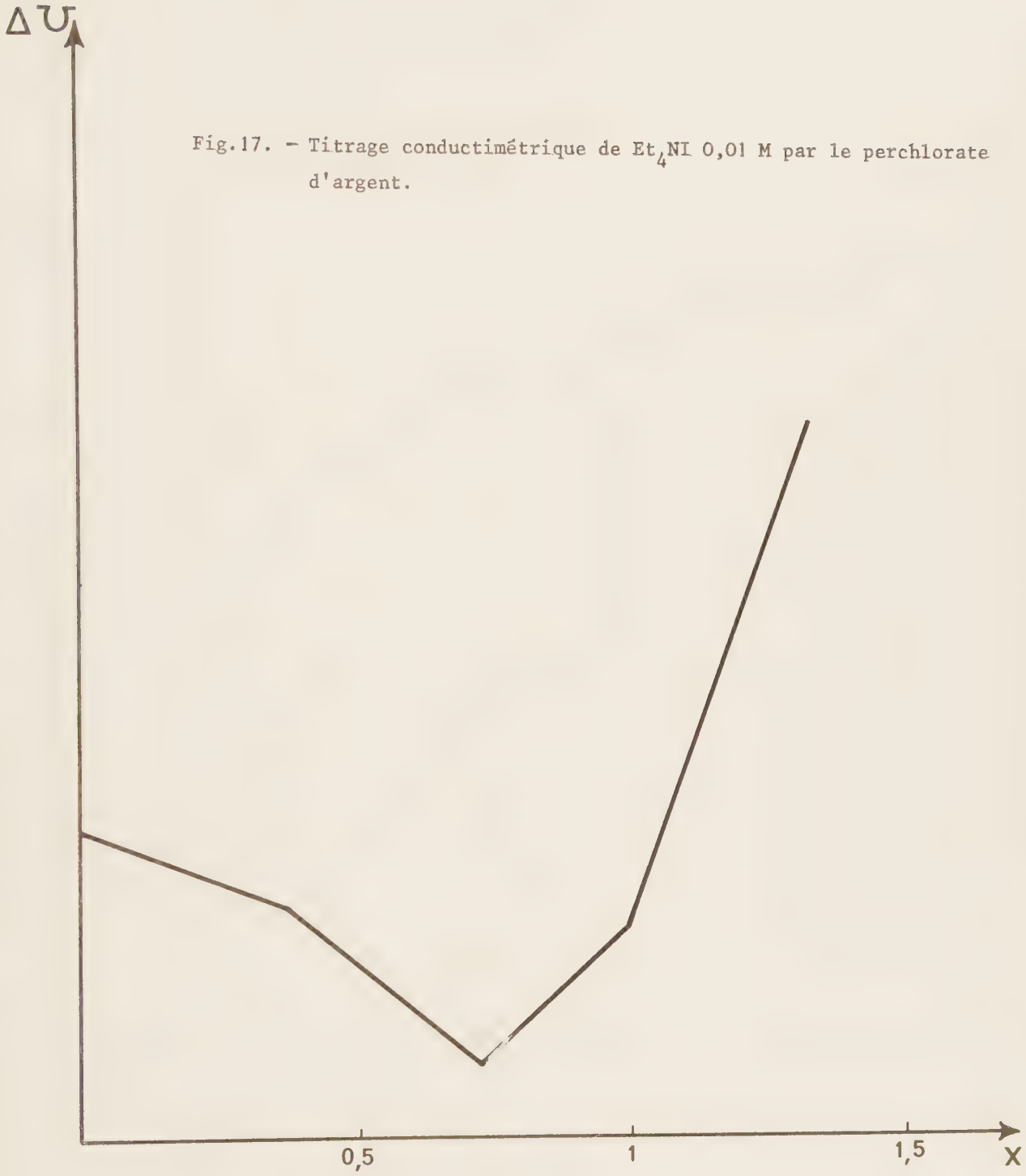


Fig.17. – Titrage conductimétrique de Et_4NI 0,01 M par le perchlorate d'argent.

Fig.18. - Titrages potentiométriques par le perchlorate d'argent.
Courbe 1 : Et_4NI 0,01 M ; milieu Et_4NClO_4 0,1 M.
Courbe 2 : Et_4NSCN 0,05 M ; milieu Et_4NClO_4 0,1 M.

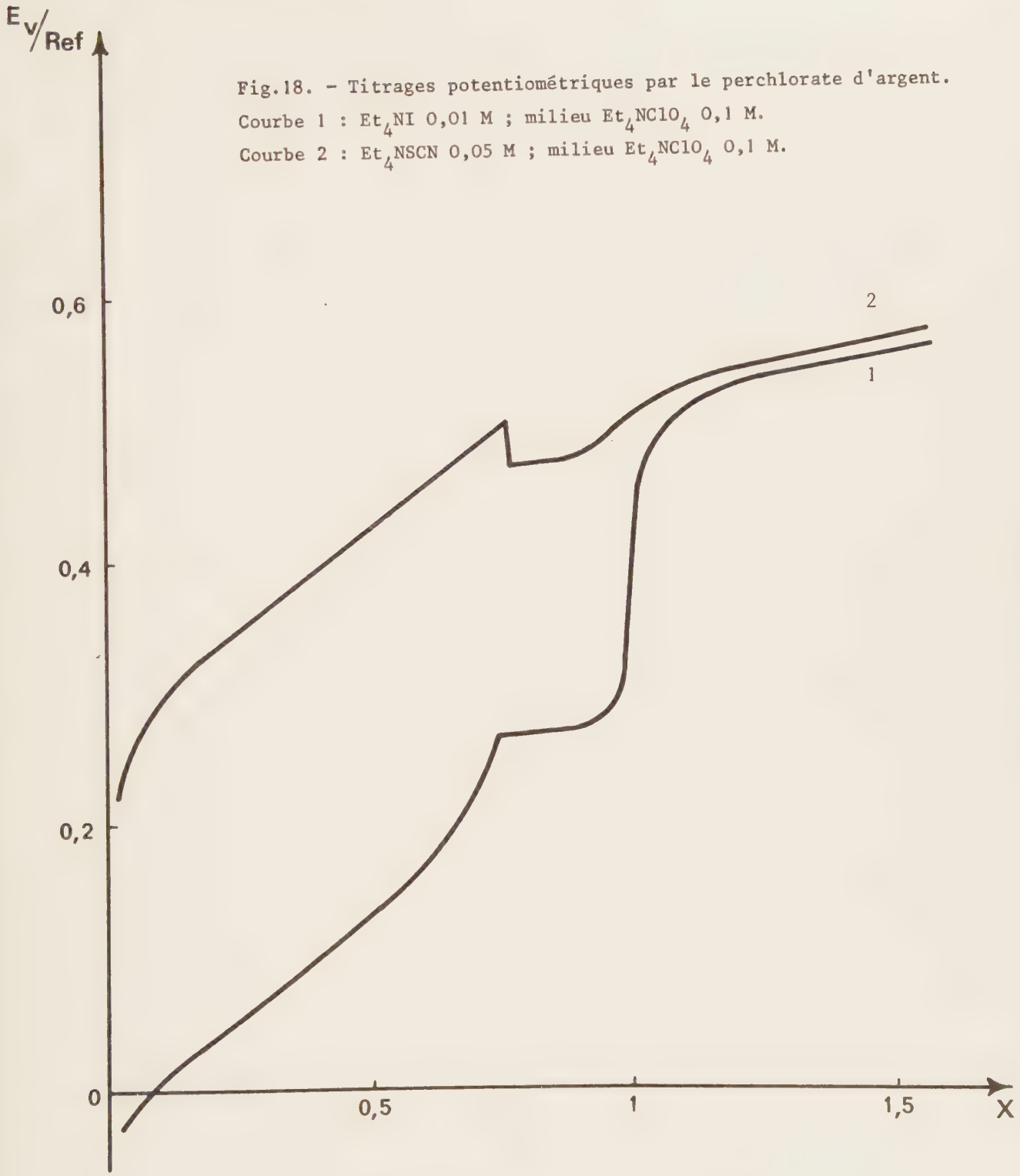
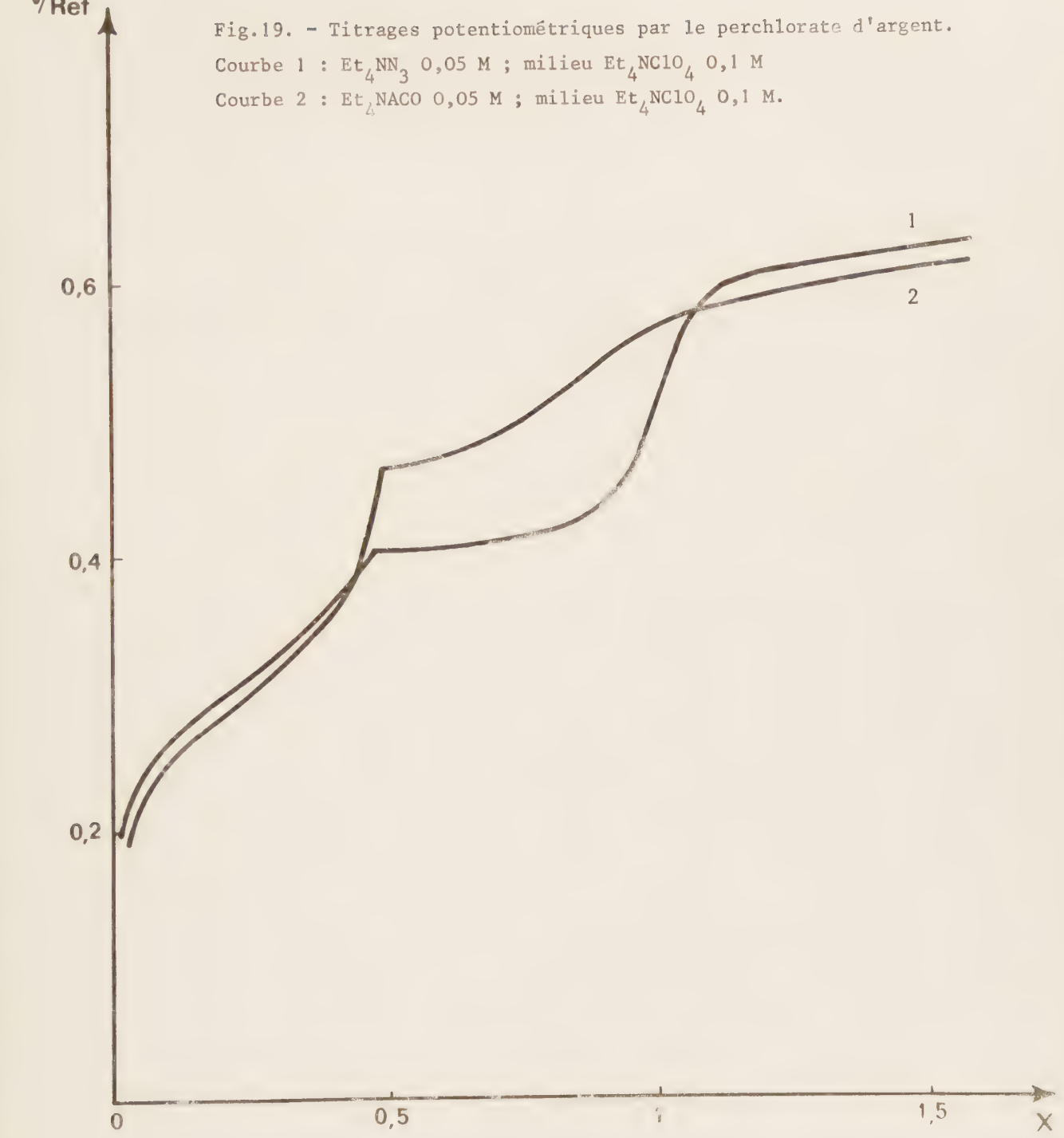


Fig.19. - Titrages potentiométriques par le perchlorate d'argent.

Courbe 1 : Et_4NN_3 0,05 M ; milieu Et_4NClO_4 0,1 M

Courbe 2 : Et_4NACO 0,05 M ; milieu Et_4NClO_4 0,1 M.



ci-dessous ont été calculées à partir des courbes de titrage potentiométrique tracées en milieu de pH suffisamment élevé pour éviter la formation d'acide libre.

Complexant	$p\beta_{21}$		pK_s	
	Nos résultats	PARKER (68)	Nos résultats	PARKER (68)
Acétate	- 8,4	- 5,8	7,1	4,4
Azoture	- 8,0	- 7,0	7,5	6,5

Même en tenant compte des erreurs expérimentales, nos résultats et ceux de A.J. PARKER (68) ne sont pas cohérents. L'importance des différences observées ne peut être expliquée par l'influence du pH sur la formation des complexes ; en effet, A.J. PARKER a vérifié que le solvant utilisé ne contenait pas d'impuretés acides et effectué un titrage potentiométrique en milieu neutre non tamponné. Dans ces conditions, compte tenu de la stabilité des acides et de celle des complexes argentiques correspondants, l'écart maximum entre les pβ apparents et réels ne peut dépasser une unité.

Nous pensons que la disparité des résultats est dûe au fait que les équilibres s'établissent très lentement dans le cas de la formation des complexes acétate. Seules les mesures correspondant à un état d'équilibre sont significatives. Pour notre part, nous avons vérifié leur bonne reproductibilité sur plusieurs titrages : les courbes obtenues sont exactement superposables et leurs transformées logarithmiques satisfont aux équations théoriques.

En conclusion de cette étude des complexes de l'argent dans le diméthylsulfoxyde on peut donc retenir en particulier l'existence de plusieurs espèces solubles stables AgX_2^-, $Ag_2X_3^-$, $Ag_3X_4^-$, Ag_2X^+ qui ne se forment pas d'une manière apparente dans l'eau.

II. - ETUDE DES COMPLEXES ACETATE ET CYANURE DU THALLIUM (I) DU CADMIUM (II) ET DU PLOMB (II).

Contrairement à l'argent (I), ces cations ne donnent que des complexes solubles avec les anions acétate et cyanure. Dans un premier temps, nous avons étudié les systèmes oxydo-réducteurs relatifs à ces cations et montré que les électrodes métalliques correspondantes étaient indicatrices de l'activité de ces ions dans le diméthylsulfoxyde.

1) Systèmes oxydo-réducteurs du thallium, du cadmium et du plomb :

Nous avons vérifié que, pour chacun des couples Tl/Tl^+, Cd/Cd^{2+} et Pb/Pb^{2+}, la loi de NERNST est suivie (la concentration du cation en solution variant de 0,001 M à 0,05 M en solution). La pente de la droite $E = f(\log|\text{cation}|)$ est de 59 mV/unité de log. dans le cas du thallium (I) et de 30 mV/unité de log. dans le cas du cadmium (II) et du plomb (II). Il est nécessaire d'opérer en atmosphère de gaz inerte car l'oxygène est électroactif sur ces électrodes et plus facilement réductible que les cations Tl^+, Cd^{2+} et Pb^{2+}.

Les potentiels normaux de ces systèmes par rapport à l'électrode de référence $Ag/AgCl_2^-$ 10^{-3} M, LiCl 0,1 M sont les suivants :

	Tl/Tl^+	Cd/Cd^{2+}	Pb/Pb^{2+}
E° (en V)	- 0,279	- 0,385	- 0,165

2) Principe des mesures et notations :

La formule des complexes formés est déduite des courbes de titrage potentiométrique d'une solution d'acétate ou de cyanure de tétraéthylammonium par une solution d'un sel de thallium ($TlNO_3$), de cadmium ($Cd|ClO_4|_2$) ou de plomb

($Pb(ClO_4)_2$). L'électrolyte support utilisé est du perchlorate de tétraéthylammonium à la concentration 0,1 M. La force ionique des solutions reste sensiblement constante (0,1 M) durant tout le titrage.

La définition des constantes de formation β_{nm} est la même que précédemment (I.U.P.A.C. ,1953).

3) Complexes acétate :

a) Thallium (I)- L'analyse de la courbe de titrage potentiométrique ne laisse apparaître qu'un seul complexe soluble : le complexe moléculaire 1 - 1.

La constante de stabilité calculée est $p\beta_{11} = - 3,5$.

Le composé moléculaire est donc beaucoup plus stable dans le diméthylsulfoxyde que dans l'eau ($p\beta_{11} \neq 0$) (76).

b) Cadmium (II) et Plomb (II)- Les courbes de titrage sont identiques pour le cadmium et le plomb (fig. 20). L'analyse de ces courbes met en évidence la formation successive de deux complexes solubles $M(ACO)_3^-$ et $M(ACO)_2$. L'examen des transformées logarithmiques des courbes de titrage, fig. 21, montre que le domaine d'existence de $M(ACO)_3^-$ est réduit ($x < 0,3$) et qu'en général les deux complexes $M(ACO)_3^-$ et $M(ACO)_2$ sont présents simultanément en solution. On peut donc dans une première étape calculer la constante de formation β_{31} du complexe $M(ACO)_3^-$ puis dans une seconde étape à partir de cette valeur déterminer celle du complexe moléculaire. Il est également possible d'obtenir simultanément β_{31} et β_{21} en programmant l'équation de la courbe de titrage potentiométrique et en exploitant les résultats sur calculateur (voir en annexe le détail du programme). Ces deux méthodes nous ont conduit à des valeurs identiques à ± 0,05 unité de pK pour $p\beta_{31}$ et $p\beta_{21}$.

Nous avons par ailleurs vérifié nos résultats en reconstituant la courbe expérimentale de titrage potentiométrique à partir de β_{31}, β_{21} et de la concentration initiale en complexant. La courbe calculée obtenue se superpose à la courbe expérimentale.

Les valeurs des constantes de formation sont données dans le tableau ci-après :

cation	$p\beta_{31}$		$p\beta_{21}$	
	DMSO	Eau (76)	DMSO	Eau (76)
Cd^{2+}	- 14,95	- 2,7	- 11,3	- 2,5
Pb^{2+}	- 14,90	- 3,5	- 11,5	- 2,9

4) Complexes cyanure :

a) Thallium (I)- Il ne se forme apparamment aucun complexe entre le thallium (I) et le cyanure dans le diméthylsulfoxyde. En effet, la loi de NERNST est aussi bien vérifiée pour le thallium (I) en présence qu'en l'absence d'ions cyanure. Dans l'eau, le complexe moléculaire est également très peu stable ($p\beta > 0$) (76).

b) Cadmium (II)- L'analyse des courbes potentiométriques obtenues conduit à admettre l'existence d'un seul complexe $Cd(CN)_4^{2-}$; le point équivalent correspondant à la formation de cette espèce est très net. La constante de stabilité calculée est $p\beta_{41} = - 24,8$. Il faut remarquer que, outre $Cd(CN)_4^{2-}$, les espèces intermédiaires $Cd(CN)_3^-$, $Cd(CN)_2$ et $Cd(CN)^+$ sont connues dans l'eau ($p\beta_{41}$ dans l'eau : - 18,8) (76) (fig.22).

c) Plomb (II)- On constate comme pour le cadmium l'existence du complexe avec quatre anions cyanure : $Pb(CN)_4^{2-}$. Dans ce cas cependant la formation du complexe moléculaire $Pb(CN)_2$ n'est pas négligeable (fig. 23) mais sa stabilité est si faible que nous n'avons pu obtenir une valeur de β_{21}.

Nous avons regroupé dans le tableau ci-après les constantes de stabilité des complexes cyanure du cadmium (II) et du plomb (II) dans le diméthylsulfoxyde et dans l'eau.

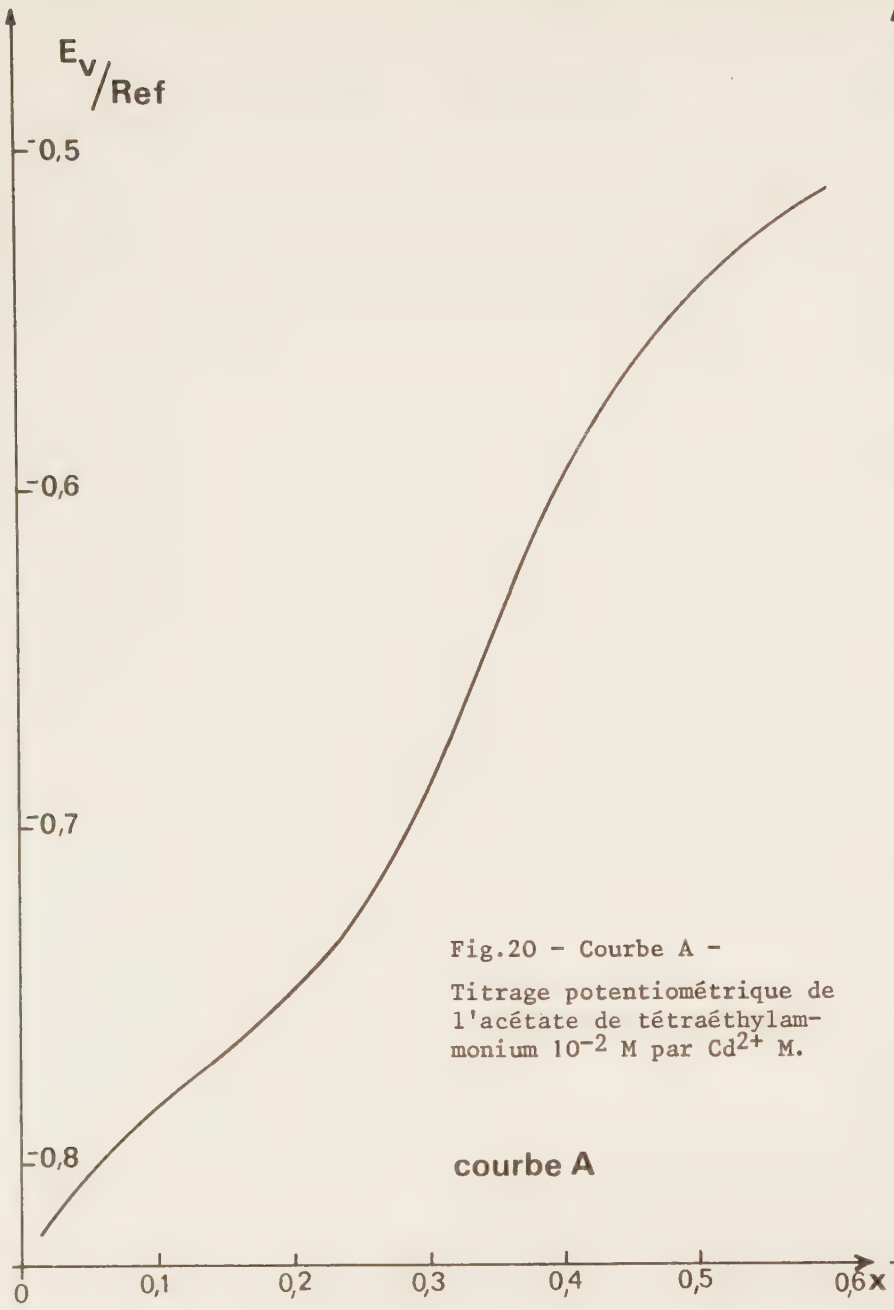


Fig.20 - Courbe A -

Titrage potentiométrique de l'acétate de tétraéthylammonium 10^{-2} M par Cd^{2+} M.

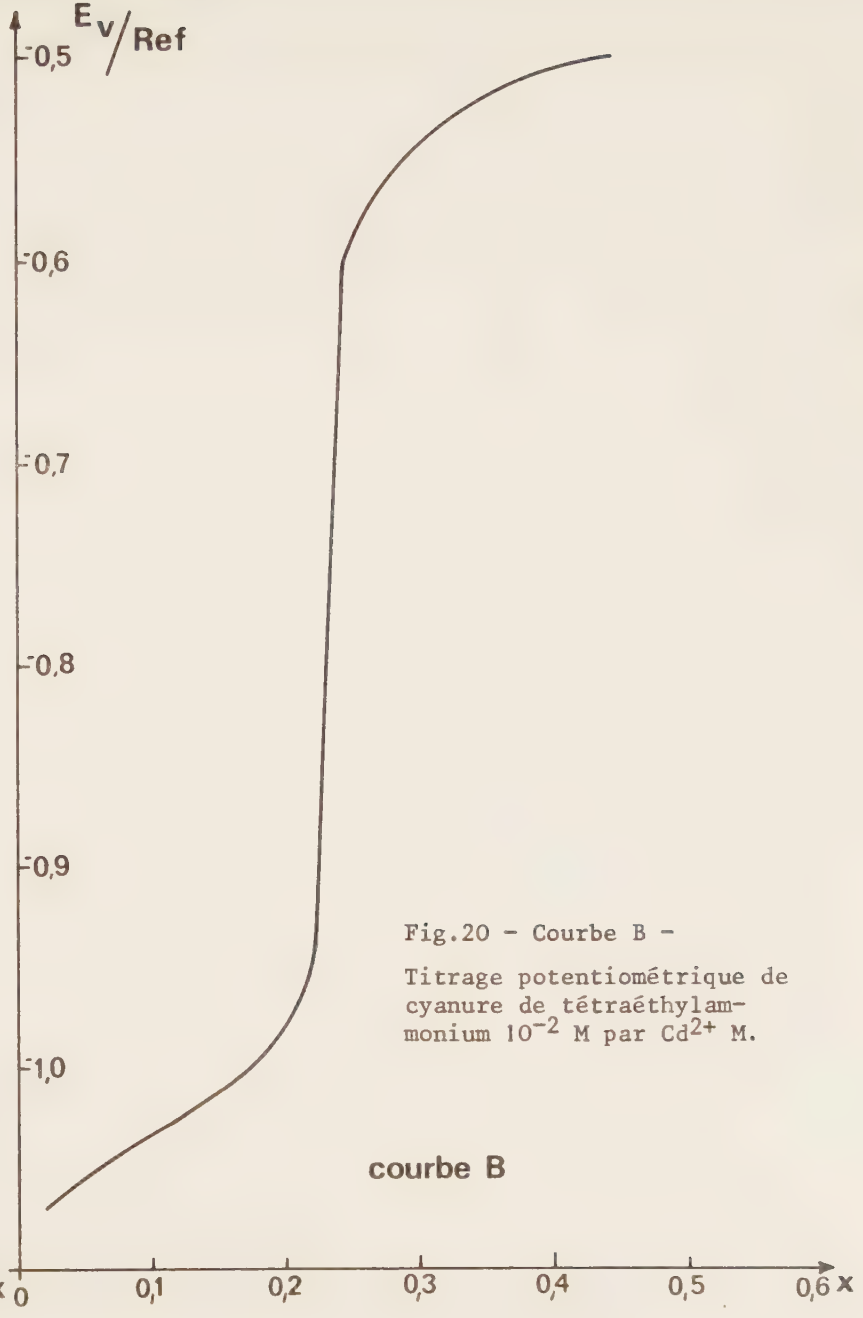


Fig.20 - Courbe B -

Titrage potentiométrique de cyanure de tétraéthylammonium 10^{-2} M par Cd^{2+} M.

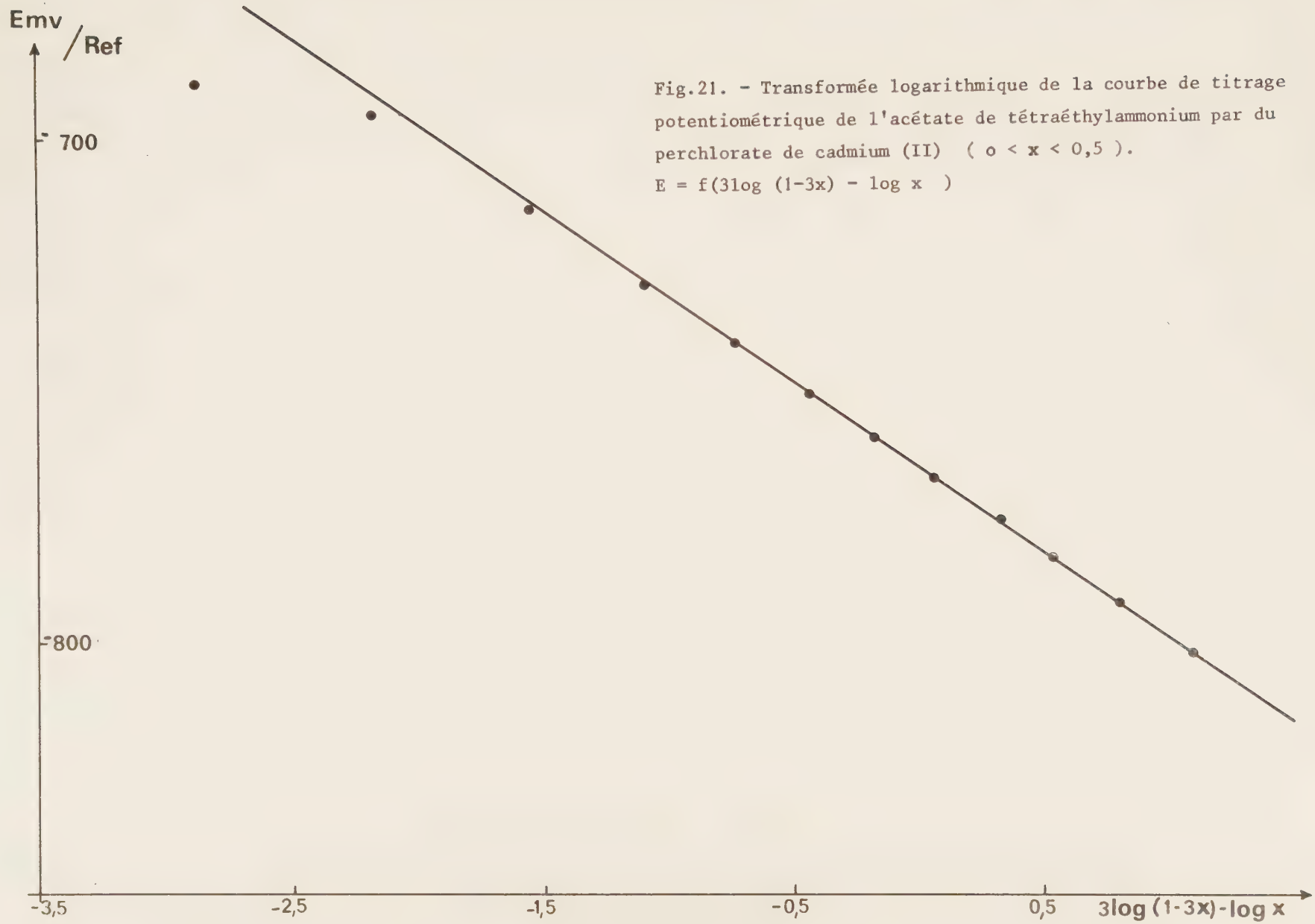


Fig.21. - Transformée logarithmique de la courbe de titrage potentiométrique de l'acétate de tétraéthylammonium par du perchlorate de cadmium (II) (o < x < 0,5).
E = f(3log (1-3x) - log x)

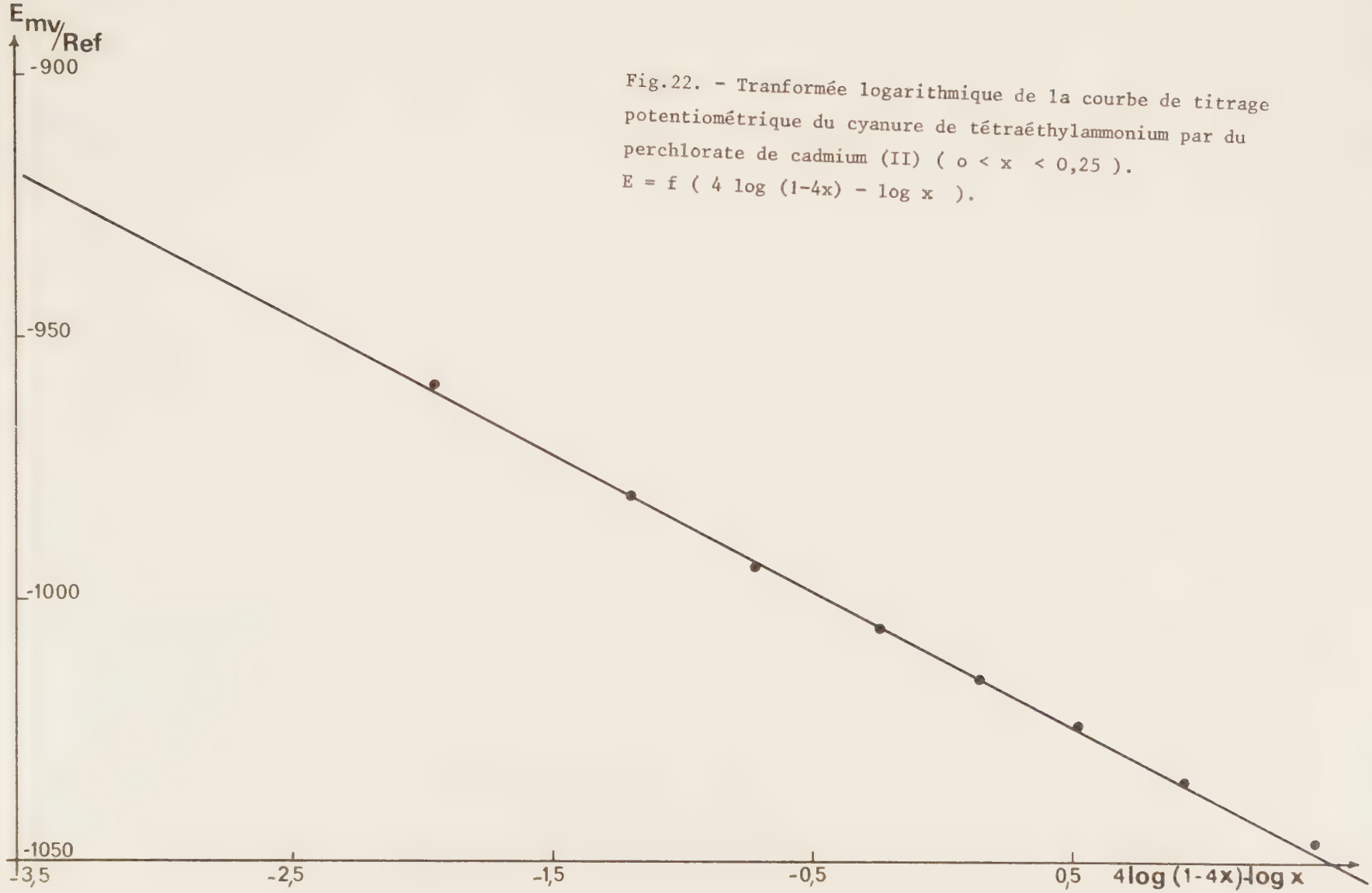


Fig.22. - Tranformée logarithmique de la courbe de titrage potentiométrique du cyanure de tétraéthylammonium par du perchlorate de cadmium (II) ($o < x < 0,25$).
$E = f (4 \log (1-4x) - \log x)$.

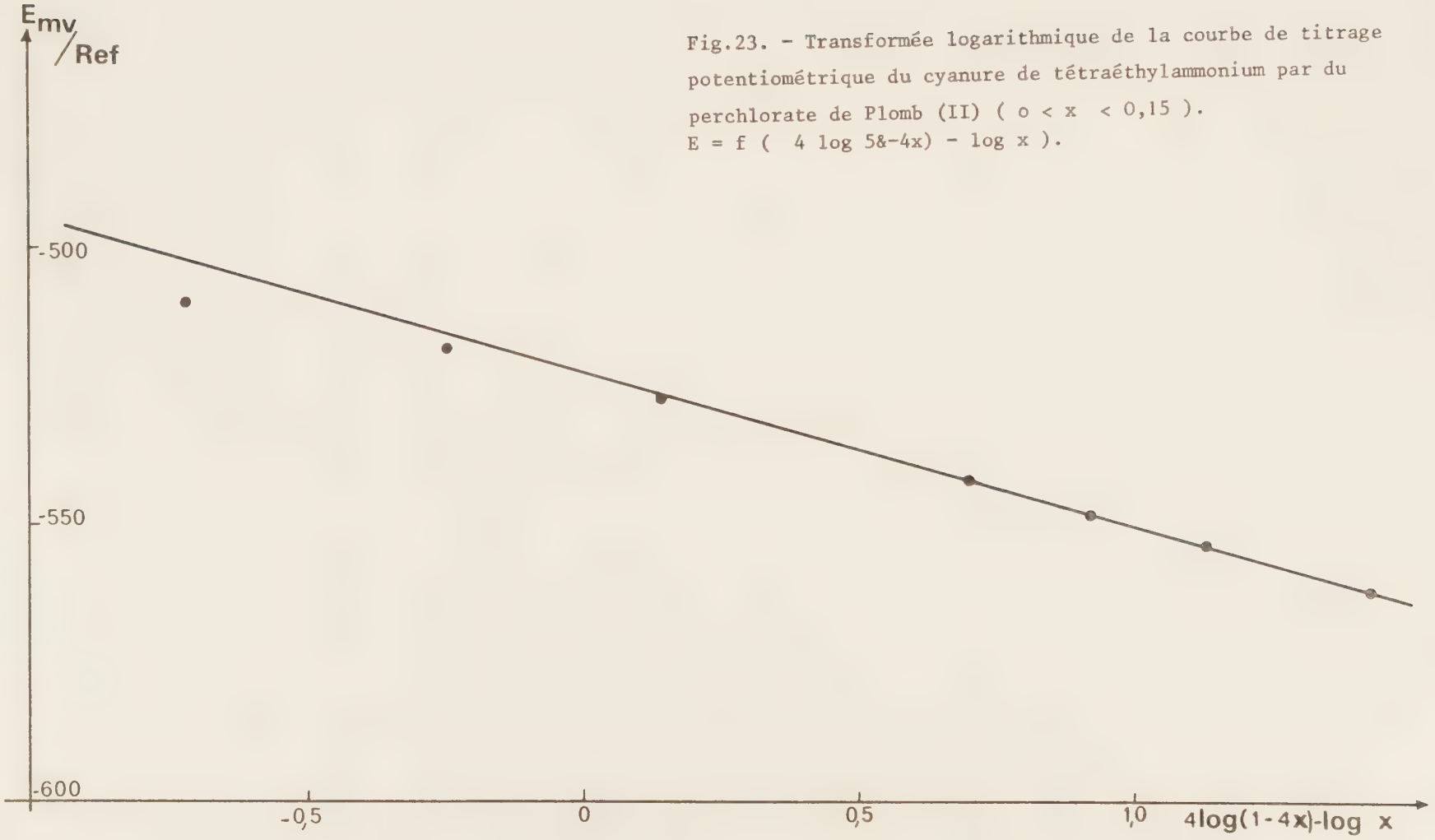


Fig.23. - Transformée logarithmique de la courbe de titrage potentiométrique du cyanure de tétraéthylammonium par du perchlorate de Plomb (II) (o < x < 0,15).
E = f (4 log 5&-4x) - log x).

	$p\beta_{41}$	
cation	DMSO	Eau (76)
Cd^{2+}	- 24,8	- 18,8
Pb^{2+}	- 14,8	- 10,3

En conclusion nous pouvons remarquer que les complexes acétate du thallium (I),du cadmium (II) et du plomb (II) sont plus stables dans le diméthylsulfoxyde que dans l'eau. En ce qui concerne les complexes cyanure du cadmium (II) et du plomb (II), le diméthylsulfoxyde semble favoriser la formation de l'espèce $M(CN)_4^{2-}$.

III. - ETUDE DU COMPLEXE IODE-IODURE DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

Les travaux publiés sur le complexe iode-iodure dans le diméthylsulfoxyde mettent en évidence une grande dispersion entre les valeurs proposées pour la constante de stabilité de I_3^- (68,77,78). Etant donné l'intérêt particulier présenté par cette constante, nous avons repris l'étude électrochimique du complexe triiodure ; nous avons alors constaté que l'iode en solution réagit sur le diméthylsulfoxyde. Ce fait n'a jamais été signalé dans la littérature et explique sans doute le manque de concordance des résultats.

1) Comportement des solutions d'iodure et d'iode dans le diméthylsulfoxyde

Les solutions d'iodure dans le diméthylsulfoxyde sont stables en milieu neutre ou peu acide ; toutefois, en milieu acide fort concentré, on observe la réaction irréversible (79) :

$$(CH_3)_2SO + 3I^- + 2H^+ \longrightarrow (CH_3)_2S + I_3^- + H_2O$$

Le comportement des solutions d'iode est beaucoup plus complexe et a fait l'objet d'un grand nombre de publications. Diverses études spectroscopiques ont été réalisées sur ces solutions, soit directement, soit en présence d'un solvant inerte : le tétrachlorure de carbone. De l'ensemble des travaux publiés, on peut dégager deux conclusions générales (78) et (84):

- dans le tétrachlorure de carbone, l'iode donne avec le diméthylsulfoxyde un complexe I-I lorsque le rapport des concentrations du diméthylsulfoxyde et de l'iode est inférieur à un ;

- si ce rapport est supérieur à dix, on observe l'apparition de triiodure dans le milieu, tant en solution dans le tétrachlorure de carbone que dans le diméthylsulfoxyde.

Dans ce dernier cas, diverses hypothèses ont été avancées pour rendre compte de la formation de l'ion triiodure (présence d'impuretés (80), oxydation du diméthylsulfoxyde par l'iode (83), réaction sur le solvant (81,82). Nous avons essayé de trancher entre ces différentes hypothèses en abordant le problème par une voie électrochimique.

La courbe voltampérométrique (sur électrode de platine) relative à une solution diluée d'iode (environ 10^{-3} M) dans le diméthylsulfoxyde présente deux vagues cathodiques correspondant aux réactions classiques de réduction de l'iode :

$3\ I_2 + 2e \rightleftharpoons 2\ I_3^-$ et $I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\ I^-$ (fig.24, courbe 4)

et une vague anodique qui correspond à la réaction $2\ I_3^- - 2e \rightleftharpoons 3\ I_2$.

La présence de cette dernière vague confirme donc bien la conclusion des précédents auteurs quant à la présence du triiodure dans les solutions. De plus, la vague d'oxydation de l'ion triiodure déjà visible dans le cas d'une solution d'iode fraîchement préparée, augmente en fonction du temps. Au bout de 3h environ, on constate que les concentrations demeurent constantes.

Dans ces solutions " stabilisées ", nous avons mesuré les concentrations de l'iode et du triiodure présents. L'iode a été dosé potentiométriquement par une solution titrée d'iodure, la formation du complexe I_3^- étant suffisamment quantitative. La concentration de l'espèce I_3^- a été déterminée par polarographie ; une solution de triiodure pur dans le diméthylsulfoxyde étant utilisée pour l'étalonnage.

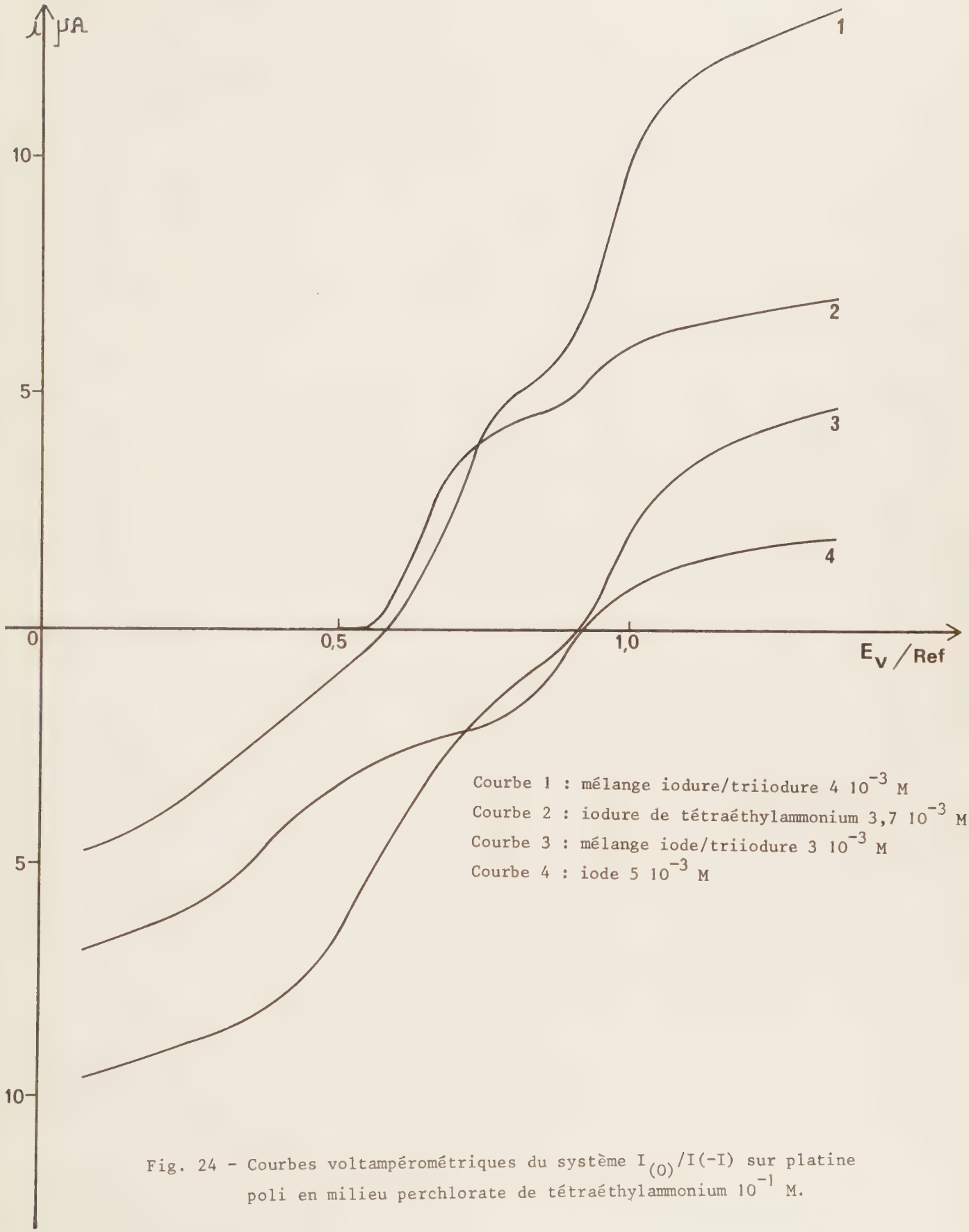


Fig. 24 - Courbes voltampérométriques du système $I_{(0)}/I(-I)$ sur platine poli en milieu perchlorate de tétraéthylammonium 10^{-1} M.

Les résultats analytiques montrent que la quantité de triiodure présente en solution correspond à la moitié de l'iode disparu. Conjointement, le pH de la solution, neutre au moment de la mise en solution de l'iode, est devenu acide. Les protons formés ne peuvent provenir que de deux composés, soit de l'eau résiduelle, soit du diméthylsulfoxyde. L'apparition du complexe I_3^- dans le milieu, la diminution du pH et la " disparition " d'une partie de l'iode introduit nous ont conduits à une première conclusion : l'iode se dismute dans le diméthylsulfoxyde , I(-I) étant complexé sous forme I_3^- et I(+I) sous une forme que nous allons essayer de préciser.

Le fait qu'en voltampérométrie les deux vagues cathodiques de réduction de l'iode soient seules visibles et que la voltammétrie cyclique non plus ne permette pas de déceler d'autres espèces réductibles, nous autorise à penser que l'hypothèse de H. ZITTEL et F. MILLER (23) selon laquelle I^+ serait libre dans le diméthylsulfoxyde n'est pas justifiée. L'espèce I^+ doit donc avoir réagi, soit sur l'eau en formant IOH ou IO^- selon le pH du milieu, soit sur le diméthylsulfoxyde (la forme substituée la plus simple étant celle du iododiméthylsulfoxyde CH_2ISOCH_3) Ces hypothèses sont en accord avec la diminution du pH des solutions. Nous avons pu montrer que les espèces IOH ou IO^- n'existaient pas dans le milieu.

En milieu alcalin, la dismutation de l'iode dans le diméthylsulfoxyde est totale et conduit à une solution incolore. Lorsque l'iode et la base sont introduits en proportions stoechiométriques, on obtient une solution dont le pH est sensiblement neutre et dans laquelle on ne peut caractériser comme espèce minérale que I^- ; par titrage argentimétrique de cette solution ou d'une dilution aqueuse, on ne retrouve que la moitié de l'iode introduit, sous forme de AgI↓, ce qui exclut la formation de IO^- entraînant la précipitation quantitative de AgIO↓ ou de AgI↓ + $AgIO_3$↓ suivant le milieu. Par ailleurs, nous avons pu constater que, si l'on introduit une solution aqueuse d'hypoiodite de sodium dans le diméthylsulfoxyde, il ne subsiste plus dans ce milieu d'espèces minérales susceptibles de se combiner avec l'argent (I) ce qui implique que IO^- réagit totalement sur le solvant. Nous pensons donc qu'en milieu neutre l'iode réagit sur le diméthylsulfoxyde suivant un processus analogue à celui proposé par J.H. HILDEBRAND (85) dans le cas de l'acétone et repris par S. TRIBALAT et M. GRALL (86) dans le cas du nitrométhane :

$$CH_3SOCH_3 + 2I_2 \longrightarrow CH_2ISOCH_3 + I_3^- + H^+$$

N.B. Nous avons tenté de caractériser la molécule d'iodométhylsulfoxyde par son spectre infrarouge. Malheureusement l'analyse des différents spectres enregistrés ne nous a pas permis de mettre en évidence une ou plusieurs liaisons C-I et ce pour de multiples raisons (dilution, superposition du spectre du triiodure dans le domaine de longueur d'onde intéressant etc...).

2) Détermination de la constante de stabilité du complexe triiodure :

L'analyse des courbes voltampérométriques des systèmes de l'iode dans le diméthylsulfoxyde montre que si le système I_3^-/I_2 est quasi réversible (fig. 24 courbes 3 et 4), le système I^-/I_3^- (fig.24 , courbe 1), est lui relativement lent à l'électrode de platine poli. La constante de stabilité du complexe triiodure a été calculée à partir des potentiels normaux apparents à force ionique 0,1 M des systèmes I_3^-/I_2 (E'°_1) et I^-/I_3^- (E'°_2).

En effet, si K_c est la constante de stabilité du complexe I_3^-, entre K_c, E'°_1 et E'°_2 existe la relation :

$$pK_c = -\frac{E'^\circ_1 - E'^\circ_2}{0,087}$$

Le potentiel normal apparent E'°_1 a été obtenu à partir de la vérification directe de la loi de NERNST pour le système I_3^-/I_2 en mesurant dans chaque mélange les concentrations de l'iode et du triiodure en équilibre (dosage potentiométrique par l'iodure dans le cas de l'iode, et dosage polarographique pour le triiodure) (fig.25) :

$E'^\circ_1 = 0,988 \pm 0,003$ V/Ref.

L'iode ne réagissant pas sur le diméthylsulfoxyde en présence d' un excès d'iodure, nous avons déterminé le potentiel normal E'°_2 du couple I^-/I_3^- en étudiant l'influence de la dilution sur le potentiel d'équilibre d'un mélange équimoléculaire d'iodure et de triiodure (fig.25).

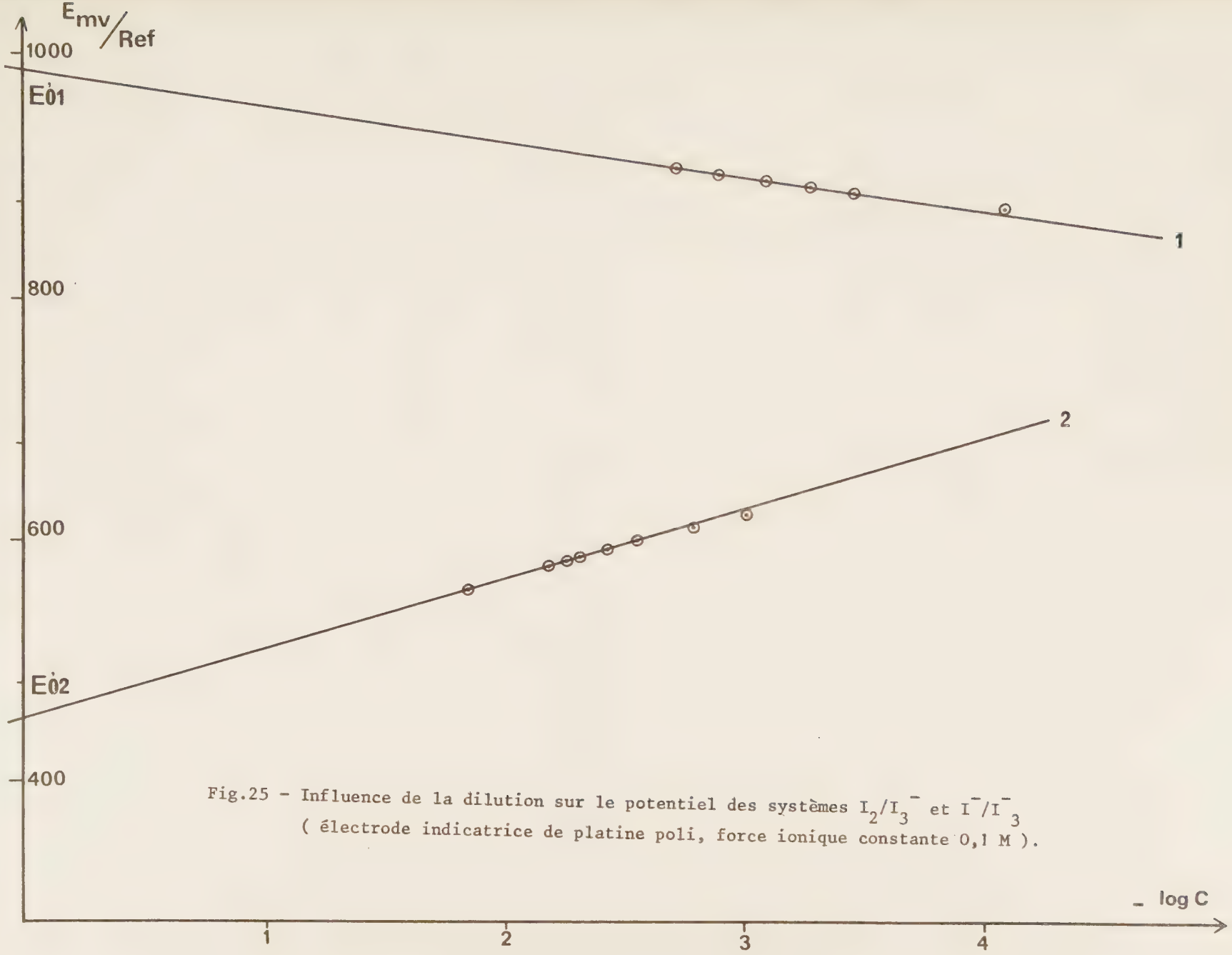


Fig.25 - Influence de la dilution sur le potentiel des systèmes I_2/I_3^- et I^-/I^-_3
(électrode indicatrice de platine poli, force ionique constante 0,1 M).

$E'^{\circ}_{2} = 0,450 \pm 0,003$ V/Ref.

Ceci conduit pour pK_c au résultat suivant :

$pK_c = 6,2 \pm 0,1$ à force ionique 0,1 M.

Nous pensons que cette valeur est plus correcte que celles de A.J. PARKER ($pK_c = 6,9$ (68) ou $pK_c = 5,4$ (77)) ou de J.H. KRUEGER ($pK_c = 5,4$ (78)) qui n'ont pas tenu compte de la réaction de l'iode sur le diméthylsulfoxyde et dont les mesures de force électromotrice de piles ont par suite été entachées d'une erreur systématique.

IV. - CONCLUSION

L'étude de certaines réactions de formation de complexes dans le diméthylsulfoxyde nous a permis d'obtenir quelques données sur la stabilité des différentes espèces existantes dans ce solvant. La présence du diméthylsulfoxyde stabilise préférentiellement :

1) Les complexes cationiques
2) Les complexes mettant en jeu des anions correspondant à des acides faibles.

CHAPITRE V

SOLVATATION DES IONS ET DES MOLECULES DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

L'étude des réactions en solution dans les solvants non aqueux a mis en évidence l'influence spécifique du milieu sur le comportement des espèces dissoutes et par conséquent sur les valeurs numériques des constantes d'équilibre. Certains auteurs ont essayé de prévoir les modifications des équilibres chimiques dûes à un changement de solvant et en particulier à celui résultant du remplacement de l'eau par un solvant organique. Dans ce but, ils ont introduit un paramètre, tenant compte globalement des interactions spécifiques soluté-solvant, appelé coefficient d'activité de transfert selon les uns, coefficient de solvatation, coefficient de partage, coefficient d'effet de milieu ou coefficient d'activité dégénérée selon les autres.

La connaissance de ce paramètre pour chaque soluté dans un solvant donné, doit en principe permettre de prévoir les valeurs des constantes d'équilibre dans le solvant à partir de celles déterminées dans l'eau.

Nous avons voulu vérifier cette hypothèse dans le cas particulier du diméthylsulfoxyde et évaluer à l'aide de nos résultats expérimentaux la solvatation spécifique des espèces dans ce solvant

I. - RAPPELS THERMODYNAMIQUES

1) Effets du solvant sur les équilibres chimiques :

Considérons à titre d'exemple un équilibre de dissociation acide - base du type

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

La dissociation de l'acide HA dans un solvant est caractérisée par la constante

$$K_A = \frac{(H^+)\,(A^-)}{(HA)}$$

(I) désignant l'activité du soluté I à l'équilibre.

Il est clair que l'aptitude du solvant à capter un proton c'est-à-dire à donner l'espèce H^+ a une influence sur la valeur numérique de la constante K_A. Plus précisémment, cette constante peut être mise sous la forme :

$$K_A^E = \frac{|H^+|\,|A^-|}{|HA|} \quad \frac{\gamma^E_{H^+}\,\gamma^E_{A^-}}{\gamma^E_{HA}}$$

$|I|$ désignant la concentration du soluté I à l'équilibre

γ^E_I " le coefficient d'activité du soluté I à l'équilibre, l'état de référence étant défini dans l'eau.

La constante K_A^E a ainsi une valeur déterminée pourvu que la température, la pression et l'état standard ne varient pas. Il en résulte que tout changement dans l'état d'équilibre est le résultat d'une variation des coefficients d'activité. En règle générale, une telle constante est déterminée dans le solvant S et exprimée à partir d'un état de référence défini dans ce milieu tel que :

$\gamma_I^S \longrightarrow 1$ quand $| I | \longrightarrow 0$

La constante est alors notée K_A^S. $K_A^S = \dfrac{|H^+||A^-|}{|HA|} \dfrac{\gamma_{H^+}^S \ \gamma_{A^-}^S}{\gamma_{HA}^S}$

2) Energie libre de transfert et coefficient d'activité de transfert des molécules

Il est possible de passer d'un état de référence à un autre. Le potentiel chimique d'une espèce I en solution en référence aux états E et S s'écrit :

$$\mu_I = \mu^{\circ E}_I + RT \ Ln \ (C_I \ \gamma_I^E)$$

$$\mu_I = \mu^{\circ S}_I + RT \ Ln \ (C_I \ \gamma_I^S)$$

Par soustraction $\Delta\mu^\circ = \mu^{\circ S}_I - \mu^{\circ E}_I = RT \ Ln \dfrac{\gamma_I^E}{\gamma_I^S}$

Comme la différence $\mu^{\circ S}_I - \mu^{\circ E}_I$, le rapport des coefficients d'activité n'est donc fonction que des deux états de référence choisis et l'on pose

$$E\Gamma^S_I = \frac{\gamma_I^E}{\gamma_I^S}$$

$E\Gamma^S_I$ est appelé coefficient d'activité de transfert de l'eau E au solvant S, il traduit quantitativement l'influence du milieu sur le coefficient d'activité γ_I de l'espèce I. Le coefficient d'activité de transfert ainsi défini est indépendant de la force ionique.

Dans ces conditions, il existe entre les constantes K_A^E et K_A^S la relation suivante :

$$K_A^E = K_A^S \frac{E_\Gamma S_{H^+} \; E_\Gamma S_{A^-}}{E_\Gamma S_{HA}}$$

La mesure du coefficient d'activité de transfert de l'eau à différents solvants, pour une espèce déterminée, constitue donc une mesure du degré de solvatation relative de cette espèce.

Une autre grandeur intéressante est l'énergie libre standard de transfert notée ΔG°_t qui est la différence des potentiels chimiques de l'espèce I dans les deux solvants entre lesquels le transfert a lieu ; elle s'exprime simplement en fonction de la valeur du coefficient d'activité de transfert par la relation :

$$\Delta G^\circ_{t\,I} = \Delta\mu^\circ_I = RT \; Ln \; E_\Gamma S_I$$

Pour obtenir le coefficient d'activité de transfert d'un composé moléculaire, il suffit donc de mesurer l'enthalpie de dissolution de ce produit dans les deux milieux. Dans le cas des composés peu solubles, on montre que le rapport des solubilités est égal au coefficient d'activité de transfert.

3) Coefficient d'activité de transfert des ions individuels :

La détermination du coefficient de transfert d'un ion est un problème délicat dont la résolution nécessite obligatoirement une hypothèse dite " extrathermodynamique ". En effet, on retrouve un aspect particulier du problème qu'il faut résoudre à chaque fois que l'on veut obtenir une grandeur caractéristique d'un ion individuel : la présence d'un cation entraîne automatiquement celle d'un anion, on ne peut donc pas obtenir de solutions contenant une seule espèce ionique. Les mesures expérimentales conduisent à des résultats globaux dont on ne peut en principe tirer des valeurs individuelles sans effectuer une hypothèse complémentaire. Dans le cas de l'évaluation des coefficients d'activités de transfert

des ions, les principales hypothèses proposées sont les suivantes :

a) Hypothèse de GRUNWALD (87) $E_{\Gamma}S_{\phi_4As^+} = E_{\Gamma}S_{\phi_4B^-}$

Cet auteur admet que pour l'anion tétraphénylborate et le cation tétraphénylarsonium l'enthalpie de transfert entre deux solvants est la même. Le tétraphénylborate de tétraphénylarsonium est un sel assez peu soluble dont le produit de solubilité peut être mesuré dans de nombreux solvants. On a alors :

$$\log {}^{E}_{\Gamma}S_{\phi 4As^+} = \log {}^{E}_{\Gamma}S_{\phi 4B^-} = \frac{1}{2} \log \frac{K^{E}_{s}}{K^{S}_{s}}$$

b) Hypothèse de PARKER (77) $E_{\Gamma}S_{B^-} = E_{\Gamma}S_{C}$

Cette hypothèse consiste à admettre que dans le cas d'un anion très volumineux et d'une molécule de structure proche les enthalpies de transfert sont identiques. Le couple choisi le plus fréquemment est le couple iode-triiodure (I_2/I_3^-). La détermination de la constante de stabilité du complexe triiodure dans les différents milieux permet alors de déterminer $E_{\Gamma}S_{I^-}$ à partir de l'hypothèse $E_{\Gamma}S_{I_2} = E_{\Gamma}S_{I_3^-}$.

c) Hypothèse de STREHLOW (88) $E_{\Gamma}S_{F} = E_{\Gamma}S_{F^+}$

Elle est dans son principe très voisine de la précédente. Elle s'applique cette fois à un couple cation-molécule correspondante. La molécule doit être suffisamment volumineuse et avoir une symétrie telle que le passage au cation correspondant ne modifie pas les interactions solvant-soluté. Dans ces conditions, on a alors :

$$E_{\Gamma}S_{F} = E_{\Gamma}S_{F^+}$$

Le système choisi le plus généralement est le couple ferrocène-ferricinium. C'est cette hypothèse que nous avons utilisé dans notre travail. Elle permet de déterminer le coefficient d'activité de transfert de cations à partir de la simple mesure des potentiels normaux correspondants.

En effet, les énergies libres de transfert sont liées aux valeurs des potentiels normaux des couples oxydo-réducteurs par la relation

$$\Delta G^\circ_t = - F \Delta E^\circ = - F (E^{\circ E} - E^{\circ DMSO}) \quad , F = \text{Faraday}$$

dans laquelle ΔE° représente la différence des potentiels normaux d'un même couple mesuré dans des milieux différents. Le potentiel du couple ferrocène-ferricinium est le potentiel de référence, puisque dans cette hypothèse il est supposé être indépendant du solvant.

d) Hypothèse de HAMMETT (65) $\quad {}^{E_\Gamma S}_{HB^+} = {}^{E_\Gamma S}_{B}$

Elle concerne les couples acide - base du type HB^+/B. L'on admet que pour des molécules suffisamment volumineuses l'enthalpie libre de transfert de l'acide HB^+ et celle de la base B sont les mêmes. La mesure du pK_A du couple acide - base dans différents milieux permet alors d'obtenir le coefficient d'activité de transfert du proton.

e) Hypothèse de PLESKOV (89) et d'IZMAILOV (90)

Ces auteurs évaluent le coefficient d'activité de transfert d'un ion à partir de l'expression de Born empiriquement modifiée (88), en supposant que pour certains ions judicieusement choisis le changement de milieu se traduit uniquement par une variation de constante diélectrique.

V.A. PLESKOV suggère que les cations alcalins volumineux très peu polarisables comme le césium et le rubidium ont un coefficient d'activité de transfert voisin de zéro. On a donc :

$$\log {}^{E_\Gamma S}_{Rb^+} = 0$$

et ce quel que soit le solvant. Le potentiel du couple Rb/Rb^+ peut alors servir d'origine commune dans tous les solvants.

L'approche de N.A. IZMAILOV est légèrement différente. Il considère des couples de cations, par exemple H^+ et M^+ dont il mesure la différence d'énergie libre de solvatation $\Delta G^\circ_{t\ H^+} - \Delta G^\circ_{t\ M^+}$ par des moyens appropriés (mesure de

f.e.m. de piles du type H_2/H^+ // $M^+/M\downarrow$). Quand le rayon de l'ion M^+ tend vers l'infini la quantité $\Delta G^\circ_{t\ H^+} - \Delta G^\circ_{t\ M^+}$ tend vers $\Delta G^\circ_{t\ H^+}$ puisque la solvatation d'un ion de rayon infini est nulle. Par extrapolation des mesures effectuées pour différents cations M^+, on obtient donc $\Delta G^\circ_{t\ H^+}$ puis de proche en proche les coefficients d'activité de transfert des autres cations et anions.

Il existe un certain nombre d'autres hypothèses de travail mais elles sont peu utilisées en regard de celles que nous venons de citer et nous ne les développerons pas.

II. - SOLVATATION DES CATIONS DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

Nous avons retenu comme hypothèse extrathermodynamique celle de H.STREHLOW relative au couple ferrocène-ferricinium (cf plus haut I,c) car elle nous semble une des plus justifiées sur le plan théorique.

1) Mesure du coefficient d'activité de transfert de H^+.

Nous avons donc essayé de déterminer la force électromotrice à 25°C de la pile (I) :

$$Pt/\text{ferrocène},\text{ferricinium}^+,ClO_4^-,\phi SO_3^-,H^+,H_2/Pt$$

DMSO

La mesure directe de cette force électromotrice n'a pas été possible, le cation ferricinium n'étant pas suffisamment stable en solution dans le diméthylsulfoxyde (91). Le potentiel standard du couple ferrocène-ferricinium n'a pu être déterminé non plus par voltampérométrie, l'analyse mathématique de la courbe d'oxydation du ferrocène en présence de platine poli montre en effet que le système n'est pas rigoureusement réversible et que l'on ne peut,par conséquent, assimiler le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ au potentiel standard. Il est donc indispensable d'avoir simultanément en solution le cation ferricinium et le ferrocène, tout au moins au voisinage de l'électrode, ce qui est réalisé transitoirement par voltammé-

métrie cyclique. Les courbes voltammétriques relatives à des solutions de ferrocène sont parfaitement symétriques. Dans ces conditions, d'après les travaux de H. MATSUDA et Y. AYABE (92), il est possible de calculer le potentiel normal du système considéré. Pour éliminer le potentiel de jonction, nous avons en réalité utilisé une solution de ferrocène et d'acide p-toluènesulfonique, ce qui nous a conduit à la valeur suivante de la force électromotrice standard de la pile (I) :

$$E^{DMSO} = - 0,732 \pm 0,003 \text{ V à } 25°C$$

Nous avons adopté la valeur de DE LIGNY et Coll. (93) pour la force électromotrice de cette même pile dans l'eau :

$$E^{\circ E} = - 0,392 \text{ V à } 25°C.$$

Nous en avons déduit l'enthalpie libre de transfert du proton de l'eau au diméthylsulfoxyde :

$$\Delta G^{\circ}_{t\ H^+} = - F\ (E^{\circ E} - E^{\circ DMSO}) = - 7,8 \pm 0,1 \text{ kcal/mole},$$

ce qui correspond à un coefficient d'activité de transfert :

$$\log {}^{E}\Gamma^{DMSO}_{H^+} = - 5,8 \pm 0,1.$$

Le proton est donc beaucoup plus solvaté dans le diméthylsulfoxyde que dans l'eau, ce que laissait prévoir l'étude des réactions acide - base. La valeur obtenue est différente de celle estimée par I.M. KOLTHOFF (54) à partir de constantes d'acidité relatives dans l'acétonitrile ($\log {}^{E}\Gamma^{DMSO}_{H^+} = - 1,4 \pm 0,5$).

2) Détermination du coefficient d'activité de transfert d'autres cations.

Nous avons déterminé les forces électromotrices strandard des piles (II):

$$Pt/\text{ferrocène, ferricinium}^+, ClO_4^- \text{ (ou } NO_3^-) \ M^+/M$$

DMSO

(M = argent, thallium, plomb ou cadmium) en utilisant la technique de la voltammétrie cyclique précédemment appliquée au cas de l'hydrogène. (95)

Dans le cas du lithium nous n'avons pas effectué de mesures directes mais utilisé les résultats de J.N. BUTLER (19) relatifs à la pile (III)

$$Li/Li^+/Tl^+/Tl$$

DMSO

dont la force électromotrice standard est égale à 2,641 V à 25°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XIV (les valeurs pour Na^+, K^+, Cs^+ sont celles de A.J. PARKER (5) déterminées en utilisant soit l'hypothèse

$$E_{\Gamma \phi_4 B^-}^{DMSO} = E_{\Gamma \phi_4 As^+}^{DMSO} \quad \text{soit} \quad E_{\Gamma I_2}^{DMSO} = E_{\Gamma I_3^-}^{DMSO}$$

TABLEAU XIV

Coefficient d'activité de transfert de quelques cations entre l'eau et le diméthylsulfoxyde

Nature du cation	$E^{\circ E}$ en Volts	$E^{\circ DMSO}$ en Volts	$\log E_{\Gamma M^+}^{DMSO}$
H^+	- 0,392 (93)	- 0,732	- 5,8
Ag^+	+ 0,407 (94)	- 0,052	- 7,8
Tl^+	- 0,728 (94)	- 1,084	- 6,0
Cd^{2+}	- 0,794 (94)	- 1,190	-13,7
Pb^{2+}	- 0,518 (94)	- 0,970	-15,6
Li^+	- 3,422 (94)	- 3,725	- 5,1
Na^+			- 3,6
K^+			- 4,5
Cs^+			- 4,3

N.B. les valeurs de $\log E_{\Gamma M^+}^{DMSO}$ sont exprimées dans l'échelle molaire.

Ces résultats font apparaître que, d'une manière générale, les cations polarisables comme Ag^+ ou non polarisables comme H^+, sont tous beaucoup plus solvatés par le diméthylsulfoxyde que par l'eau ($\log E_{\Gamma M^+}^{DMSO}$ est en effet toujours négatif).

Cette grande affinité du diméthylsulfoxyde pour les cations est dûe à l'existence de deux centres donneurs d'électrons dans la molécule :

- l'atome d'oxygène, où la densité électronique est forte , est peu polarisable et se lie fortement au proton.

- l'atome de soufre possède un doublet d'électrons libres et peut fonctionner comme donneur fortement polarisable. C'est ce que l'on observe effectivement dans les complexes du diméthylsulfoxyde avec les cations métalliques de la mine du palladium (6) ; nous pensons qu'il s'agit du même type de liaison dans le cas des cations Ag^+, Pb^{2+} et Cd^{2+}.

On peut remarquer que, dans le cas des cations alcalins, mis à part le lithium, la taille de l'ion ne semble pas influer beaucoup sur sa solvatation. Cet exemple ne met pas nettement en évidence le fait que d'une manière générale ce sont les petits cations qui sont le plus fortement solvatés comme le prétendent certains auteurs. Notons aussi que la valeur $\log {}^{E}\Gamma^{DMSO}_{Cs^+}$ est bien différente de zéro (dans l'hypothèse extrathermodynamique de PLESKOV cette valeur est considérée comme nulle).

3) Comparaison de la solvatation du cation Ag(I) dans différents solvants:

Nous avons fait figurer dans le tableau ci-après les valeurs de $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Ag^+}$ pour différents couples eau-solvant : l'hypothèse de H. STREHLOW a été utilisée dans le cas du nitrométhane (25), du carbonate de propylène (44) et du diméthylsulfoxyde. Les autres valeurs sont empruntées aux travaux de A.J. PARKER (5), l'hypothèse employée le plus fréquemment par cet auteur étant celle de l'égalité de l'enthalpie libre de transfert de l'iode et du complexe triiodure.

On peut constater que :

- le cation Ag^+ est solvaté de manière très variable dans les différents solvants ($\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Ag^+}$ varie de 1,0 dans le nitrométhane à - 9,8 dans l'hexamétapol).

- Le diméthylsulfoxyde est avec l'hexamétapol le milieu le plus fortement solvant du cation Ag^+.

III. - SOLVATATION DES ANIONS DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

Les coefficients d'activité de transfert des halogénures (Cl^-, Br^-, I^-) des pseudo-halogénures (CN^-, SCN^-, N_3^-) et des ions acétate et tétraphénylborate ont été calculés à partir des valeurs des produits de solubilité de leur sel d'argent dans le diméthylsulfoxyde : On a en effet :

$$K_s^E = K_s^{DMSO} \; {}^E\Gamma^{DMSO}_{Ag^+} \; {}^E\Gamma^{DMSO}_{X^-}$$

soit $$\log {}^E\Gamma^{DMSO}_{X^-} = pK_s^{DMSO} - pK_s^E - \log {}^E\Gamma^{DMSO}_{Ag^+}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

X^-	pK_s^{DMSO}	pK_s^E	$\log {}^E\Gamma^{DMSO}_{X^-}$
Cl^-	10,4	9,8	8,4
Br^-	10,9	12,3	6,4
I^-	12,0	16,0	3,8
SCN^-	7,6	11,9	3,5
CN^-	14,9	15,9	6,8
N_3^-	7,5	8,6	6,7
ACO^-	7,1	2,7	12,2
$B\phi_4^-$	4,7	13,4	- 0,9

Les coefficients d'activité de transfert des anions complexes de formule générale AgX_2^- sont obtenus à partir de l'équation :

$$\log {}^E\Gamma^{DMSO}_{AgX_2^-} = p\beta_{21}^{DMSO} - p\beta_{21}^E + 2 \log {}^E\Gamma^{DMSO}_{X^-} + \log {}^E\Gamma^{DMSO}_{Ag^+}$$

TABLEAU XV

Coefficient d'activité de transfert du cation Ag(I) pour différents couples eau - solvant.

SOLVANT	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Ag^+}$
Eau	0
Méthanol	- 0,8
Acétonitrile	- 6,4
Nitrométhane	1
Tétraméthylènesulfone	- 0,4
Carbonate de propylène	1,5
Hexamétapol	- 9,8
Diméthylsulfoxyde	- 7,8
N-méthylpyrrolidone	- 6,3
N-N diméthylformamide	- 4,8

X^-	$p\beta_{21}^{DMSO}$	$p\beta_{21}^{E}$	$\log {}^{E}\Gamma_{Ag^+}^{DMSO}$
$AgCl_2^-$	-11,7	- 5,4	2,7
$AgBr_2^-$	-12,0	- 7,6	0,6
AgI_2^-	-13,0	-11,2	- 2,0
$Ag(SCN)_2^-$	- 8,4	- 8,2	- 1,0
$Ag(CN)_2^-$	-23,4	-20,7	3,1
$Ag(N_3)_2^-$	- 8,0	- 4,2	1,8
$Ag(ACO)_2^-$	- 8,4	- 0,6	8,8

Nous avons déterminé les coefficients d'activité de transfert des ions métalliques complexes du type $M(ACO)_3^-$ ou $M(CN)_4^{2-}$ de la même manière :

X^-	$p\beta_{n1}^{DMSO}$	$p\beta_{n1}^{E}$	$\log {}^{E}\Gamma_{MX_n^{n-2}}^{DMSO}$
$Cd(ACO)_3^-$	-14,95	- 2,7	10,6
$Pb(ACO)_3^-$	-14,9	- 3,5	9,6
$Cd(CN)_4^{2-}$	-24,8	-18,8	7,5
$Pb(CN)_4^{2-}$	-14,8	-10,3	7,1

Dans le cas de l'anion complexe I_3^-, nous avons obtenu la valeur du coefficient d'activité de transfert à partir des valeurs du potentiel standard du sys-

tème oxydo-réducteur I^-/I_3^- et de la valeur de $\log\Gamma_{I^-}$ précédemment calculée. L'expression mathématique utilisée étant la suivante :

$$\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{I_3^-} = \frac{\Delta E^{\circ DMSO} - \Delta E^{\circ E}}{0,029} + 3 \log {}^{E_\Gamma DMSO}_{I^-}$$

(ΔE° est la différence des potentiels normaux des systèmes I^-/I_3^- et ferrocène-ferricinium).

On obtient $\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{I_3^-} = - 6,1$.

DISCUSSION

Anions simples

La principale conclusion que l'on peut tirer de la lecture du tableau concernant la solvatation des anions simples est qu'à l'exception du tétraphénylborate tous ces ions sont plus solvatés dans l'eau que dans le diméthylsulfoxyde. Ce résultat tient essentiellement au fait que le diméthylsulfoxyde à l'inverse de l'eau ne forme pas de liaison hydrogène ; les anions sont donc relativement "libres" dans ce solvant.

Le cas de l'ion tétraphénylborate est particulier : il est un peu plus solvaté dans le diméthylsulfoxyde que dans l'eau. On peut faire des constatations analogues dans le cas de la plupart des autres solvants (cf. Tableau XVI). En effet, le tétraphénylborate est un anion très volumineux dont le coefficient d'activité de transfert d'un solvant à l'autre doit rester faible, ce qui est en accord avec l'hypothèse extrathermodynamique de E. GRUNWALD (cf.Chapitre V, I.3a).

Anions complexes AgX_2^-

Les valeurs des coefficients d'activité de transfert de ces anions sont beaucoup moins variables que celles des anions simples ; la plupart de ces anions

sont d'une part moins solvatés dans le diméthylsulfoxyde que dans l'eau et d'autre part plus solvatés dans le solvant que l'anion simple correspondant. Dans le cas des anions les plus volumineux (AgI_2^- et $Ag(SCN)_2^-$) la solvatation est plus intense par le diméthylsulfoxyde que par l'eau.

Anion acétate et complexes correspondants

L'anion acétate est très faiblement solvaté dans le diméthylsulfoxyde et peut être considéré comme pratiquement " libre ". Dans la mesure où le phénomène de solvatation pour les anions est dû pour une part essentielle à l'existence de liaisons hydrogène,il n'est pas étonnant de noter une telle différence entre le diméthylsulfoxyde et l'eau pour l'anion acétate. En effet, cet anion peut facilement donner des liaisons hydrogènes et sera donc fortement solvaté par les solvants protiques comme l'eau, et au contraire, très faiblement par des solvants tel que le diméthylsulfoxyde dans lesquels ce type de liaison n'existe pas. La grande différence obtenue entre les valeurs des coefficients d'activité de transfert, de l'ion acétate et des halogénures n'est donc pas surprenante puisque ces derniers n'ont pas tendance à former de liaisons hydrogène. La lecture des résultats du tableau XVI confirme ce point de vue.

Les anions acétate complexes ont un comportement analogue.

Anion cyanure et complexes correspondants

L'anion cyanure est peu solvaté dans le diméthylsulfoxyde. Les anions complexes correspondants $Ag(CN)_2^-$, $Pb(CN)_4^{2-}$ et $Cd(CN)_4^{2-}$ ont un comportement normal. Notons que dans le cas des deux derniers anions, l'augmentation du volume de l'ion est compensée par l'augmentation de sa charge, et que le coefficient d'activité de transfert reste voisin de celui de l'ion cyanure simple.

Cas du triiodure

L'anion triiodure est contrairement aux anions précédents nettement plus solvaté dans le diméthylsulfoxyde que dans l'eau. Dans la mesure où l'hy-

pothèse de A.J. PARKER $E_{\Gamma}S_{I_2} = E_{\Gamma}S_{I_3^-}$ est vérifiée (cf. chapitre V, I 3b) ce résultat est normal puisque l'iode est nettement plus soluble dans les solvants organiques que dans l'eau.

Comparaison avec les résultats obtenus dans d'autres solvants

Nous avons réuni dans le tableau XVI quelques résultats relatifs à la solvatation des principaux anions dans un certain nombre de solvants dipolaires aprotiques. Ceux concernant le diméthylsulfoxyde, le carbonate de propylène (44) et le nitrométhane (96) ont été acquis en admettant l'hypothèse de H. STREHLOW ; dans le cas des autres solvants : diméthylformamide, acétonitrile, hexamétapol, diméthylacétamide et tétraméthylènesulfone, nous avons donné les résultats de A.J. PARKER (5), l'hypothèse retenue par cet auteur étant $E_{\Gamma}S_{I_3^-} = E_{\Gamma}S_{I_2}$

On constate que, dans le cas des anions simples, les résultats sont remarquablement cohérents. Seul, le tétraphénylborate est en général plus solvaté dans les solvants que dans l'eau. Pour un ion donné, le coefficient d'activité de transfert eau-solvant a en général une valeur constante. L'anomalie signalée pour l'ion acétate se retrouve dans tous les solvants dipolaires aprotiques.

Quant aux anions complexes AgX_2^- ils sont tous plus solvatés dans ces solvants que les anions simples correspondants.

Il apparait donc que,si dans le cas des cations la solvatation varie considérablement d'un solvant à un autre pour un ion donné,elle reste au contraire sensiblement constante pour les anions.

IV. - SOLVATATION DES MOLECULES DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

La détermination du coefficient d'activité de transfert des molécules quand elle n'est pas effectuée à partir d'une mesure expérimentale directe (solubilité enthalpie de dissolution, etc...) est assez difficile. Il intervient en effet un terme supplémentaire dans le calcul de $\log E_{\Gamma}S_M$ car il est nécessaire de connaître le coefficient d'activité de transfert des ions constituant la molécule et la constante de stabilité du complexe moléculaire dans l'eau et dans le

TABLEAU XVI

Coefficients d'activité de transfert eau-solvant de quelques anions

X^-	DMSO	P.C.	$MeNO_2$	DMF	MeCN	HMPT	DMAC	TMS
Cl^-	8,4	8,7	8,4	9,0	8,8	11,3	10,3	8,3
Br^-	6,4	6,7	6,4	7,0	6,3	9,2	8,0	
I^-	3,8	4,3	3,5	4,1	3,9		4,5	3,9
SCN^-	3,5	3,0	4,0	3,9	3,8	4,6	4,4	3,8
CN^-	6,8		7,1	7,7				
N_3^-	6,7			6,7	6,5	9,0	8,0	7,2
ACO^-	12,2		11,6	12,1	10,7		13,1	
$B\Phi_4^-$	- 0,9	- 2,4	- 0,9	- 1,4	0,3	1,5	- 0,7	
$AgCl_2^-$	2,7	3,6		2,8	3,1	0,7	3,0	1,4
$AgBr_2^-$	0,6	1,4		0,6	1,0	-2,0	0,8	
AgI_2^-	- 2,0	- 2,0		- 2,5	- 2,0		- 2,9	- 2,7

solvant. Dans ces conditions il y a en fait peu de cas où le calcul de $E_{\Gamma_M^S}$ est possible. Dans le diméthylsulfoxyde, nous avons réussi à déterminer le coefficient d'activité de transfert de trois types de molécules : acides, complexes acétate et iode.

1°- Cas des acides :

On a :

$$\log {}^{E}\Gamma_{HA}^{DMSO} = pK_A^E - pK_A^{DMSO} + \log {}^{E}\Gamma_{H^+}^{DMSO} + \log {}^{E}\Gamma_{A^-}^{DMSO}$$

Nous avons déterminé les valeurs pK_A^{DMSO} et $\log {}^{E}\Gamma_{A^-}^{DMSO}$ pour un certain nombre de couples HA/A^- ainsi que la valeur de $\log {}^{E}\Gamma_{H^+}^{DMSO}$. Nous en avons déduit les résultats concernant les acides acétique, azothydrique et cyanhydrique :

$$\log {}^{E}\Gamma_{HACO}^{DMSO} = - 1,5$$

$$\log {}^{E}\Gamma_{HN_3}^{DMSO} = - 1,9$$

$$\log {}^{E}\Gamma_{HCN}^{DMSO} = - 3,4$$

Ces trois acides sont donc plus solvatés dans le diméthylsulfoxyde que dans l'eau. Dans le cas particulier de l'acide cyanhydrique les données de solubilité confirment bien le résultat obtenu.

Nous avons dû nous limiter à ces exemples car nous n'avons déterminé que peu de coefficients d'activité de transfert d'anions correspondant à des acides faibles. Il nous semble toutefois intéressant d'évaluer le rapport

$$\log \frac{{}^{E}\Gamma_{base}^{DMSO}}{{}^{E}\Gamma_{acide}^{DMSO}}$$

pour quelques uns des couples acide - base que nous avons étudié (tableau XVII).

On remarque que dans le cas des complexes du type HA/A^- la valeur de $\log \frac{E_\Gamma DMSO_{base}}{E_\Gamma DMSO_{acide}}$ est toujours très élevée puisque les effets dûs au transfert s'ajoutent ($\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{A^-}$ positif , $\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{HA}$ négatif). Dans le cas des couples HB^+/B ces effets se compensent dans une certaine mesure ($\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{B}$ négatif, $\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{HB^+}$ négatif) et conduisent à une valeur faible de ce rapport.

2° - *Cas des complexes acétate :*

L'étude de ces complexes (cf/ chapitre IV) nous a permis de déterminer les constantes de stabilité des acétate de thallium, de cadmium et de plomb dans le diméthylsulfoxyde. Nous avons mesuré par ailleurs les coefficients d'activité de l'anion acétate et des cations Tl^+, Cd^{2+}, et Pb^{2+}. A partir de ces données, il est facile de calculer le coefficient d'activité de transfert d'une molécule d'acétate métallique :

$$\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{M(ACO)_n} = \log \beta^E_{n1} - \log \beta^{DMSO}_{n1} + \log {}^{E_\Gamma DMSO}_{M^{n+}} + n \log {}^{E_\Gamma DMSO}_{ACO^-}$$

Nous avons obtenu :

$$\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{TlACO} = 2,6$$

$$\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{Cd(ACO)_2} = 1,9$$

$$\log {}^{E_\Gamma DMSO}_{Pb(ACO)_2} = 0,6$$

Dans tous les cas, les acétates moléculaires sont moins solvatés dans le diméthylsulfoxyde que dans l'eau.

Ce résultat est en accord avec les valeurs de solubilité de l'acétate de plomb dans le diméthylsulfoxyde d'une part (10g/100g) et dans l'eau d'autre part(40/100g); toutefois les données expérimentales concernent la solubilité totale et en toute rigueur nous ne pouvons pas les confondre avec celles de la solubilité moléculaire dont le rapport est égal au coefficient d'activité de trans-

_ TABLEAU XVII _

Valeur de $\log \frac{E_T DMSO_{base}}{E_T DMSO_{acide}}$ pour quelques couples acide-base.

Acide	pK_A^{DMSO}	pK_A^E	ΔpK_{DMSO-E}	$\log \frac{E_T DMSO_{base}}{E_T DMSO_{acide}}$
Salicylique (I)	6,6	3,0	3,3	9,1
Monochloracétique	8,9	2,9	6,0	11,8
Phénylacétique	11,6	4,3	8,3	14,1
Acétique	12,6	4,7	7,9	13,7
Cyanhydrique	13,7	9,3	4,4	10,2
Nitrométhane	16,5	10,2	6,3	12,1
Phénol	16,9	9,9	7,0	12,8
Pyridine	3,5	3,2	- 1,7	4,1
Aniline	3,7	4,6	- 0,9	4,9
Tributylamine	8,3	10,5	- 2,2	3,6
Diphénylguanidine	8,6	10,0	- 1,4	4,4

fert de la molécule.

3° - Cas de l'iode

Nous avons déterminé précédemment $\log {}^{E}\gamma^{DMSO}_{I^-}$ et $\log {}^{E}\gamma^{DMSO}_{I_3^-}$. Connaissant la constante de stabilité du complexe triiodure dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde il est facile de calculer le coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode :

$$\log {}^{E}\gamma^{DMSO}_{I_2} = -\log \beta^{E}_{I_3^-} + \log \beta^{DMSO}_{I_3^-} + \log {}^{E}\gamma^{DMSO}_{I_3^-} - \log {}^{E}\gamma^{DMSO}_{I^-}$$

soit $\log {}^{E}\gamma^{DMSO}_{I_2} = -6,6$. (- 6,4 d'après A.J. PARKER (5)).

D'après ce résultat l'hypothèse extrathermodynamique sur l'égalité des enthalpies libres de transfert de I_2 et de I_3^- n'est pas exactement vérifiée puisque :

$$\log {}^{E}\gamma^{DMSO}_{I_2} = -6,6 \qquad \log {}^{E}\gamma^{DMSO}_{I_3^-} = -6,1.$$

Toutefois, la différence constatée est faible et de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. La mesure des solubilités de l'iode dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde confirme bien que l'iode est plus solvaté dans le solvant organique. On ne peut toutefois déterminer directement la valeur de $\log {}^{E}\gamma^{DMSO}_{I_2}$ car l'iode réagit sur le diméthylsulfoxyde ce qui rend impossible toute mesure précise de solubilité.

Il ressort de cette étude sur la solvatation des molécules qu'on ne peut pas, en général, préjuger de l'ordre de grandeur du facteur de transfert.

V. - CONCLUSION

Nous avons appliqué les résultats précédents à la prévision de certaines réactions dans le diméthylsulfoxyde dans le but de vérifier si la détermination des coefficients d'activité de transfert des ions conduit effectivement à des données exploitables.

Nous avons choisi deux cas particuliers :

1. celui des halogénures de thallium dont nous avons calculé le produit de solubilité dans le diméthylsulfoxyde à partir des coefficients d'activité de transfert du thallium et des halogénures ;
2. celui des sels de lithium, LiCl et LiBr dont nous avons calculé l'enthalpie libre de transfert de l'eau au diméthylsulfoxyde à l'aide des coefficients d'activité de transfert des ions Li^+, Cl^- et Br^-.

Ce choix est motivé par le fait que :

- dans le cas des sels de lithium, la mesure expérimentale des enthalpies de transfert a été effectuée (20,97)

et que

- dans le cas des sels de thallium, la détermination expérimentale des produits de solubilité des halogénures est aisément réalisable.

a) cas des sels de thallium : Nous avons rassemblé dans le tableau ci-après les valeurs mesurées et calculées du produit de solubilité des halogénures de thallium.

	pK_s^{DMSO} mesuré	pK_s^{DMSO} calculé	pK_s^{E} (76)
TlCl	6,2 (19)	6,2	3,8
TlBr	5,8	5,9	5,5
TlI	5,0	5,0	7,2

On constate donc un excellent accord entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques effectuées à partir des valeurs des coefficients d'activité de transfert des ions.

On peut remarquer que l'ordre de solubilité des halogénures de thallium dans le diméthylsulfoxyde est l'inverse de celui constaté en solution aqueuse. Ce comportement n'est pas propre au diméthylsulfoxyde et a été également trouvé dans le carbonate de propylène. (98)

b) Cas des sels de lithium : Le calcul de l'enthalpie libre de transfert du chlorure et du bromure de lithium de l'eau au diméthylsulfoxyde à partir de nos valeurs donne les résultats suivants (dans l'échelle molaire)

$\Delta G^\circ_{t\ LiCl} = 4{,}5$ kcal/mole $\qquad\qquad$ $\Delta G^\circ_{t\ LiBr} = 1{,}8$ kcal/mole

soit $\log {}^{E}\Gamma^{DMSO}_{LiCl} = 3{,}3$ $\qquad\qquad$ $\log {}^{E}\Gamma^{DMSO}_{LiBr} = 1{,}3$

Les mesures expérimentales de ces enthalpies ont été effectuées par W.H. SMYRL et C.W. TOBIAS (20) et par M. SALOMON (97) (leurs résultats donnés dans l'échelle molale ont été calculés dans l'échelle molaire) :

$\Delta G^\circ_{t\ LiCl} = 4{,}8$ kcal/mole $\qquad\qquad$ $\Delta G^\circ_{t\ LiBr} = 2{,}4$ kcal/mole

soit $\log {}^{E}\Gamma^{DMSO}_{LiCl} = 3{,}5$ $\qquad\qquad$ $\log {}^{E}\Gamma^{DMSO}_{LiBr} = 1{,}7$

On voit donc que, dans ce cas également, les prévisions effectuées à partir des coefficients d'activité de transfert des ions sont cohérentes avec les données expérimentales. Cet accord satisfaisant ne justifie pas pour autant les valeurs proposées pour les coefficients d'activité de transfert des ions mais nous permet d'une part de confirmer nos mesures expérimentales et d'autre part de montrer que les prévisions des réactions dans le diméthylsulfoxyde peuvent être valablement fondées sur la connaissance préalable des coefficients d'activité de transfert des espèces réagissantes.

CONCLUSION

L'intérêt particulier du diméthylsulfoxyde dans le domaine de la chimie organique et de la chimie minérale était déjà démontré par les travaux de nombreux auteurs.Les résultats que nous avons obtenu ont permis de préciser les modes d'action et les caractères spécifiques du diméthylsulfoxyde en tant que solvant, tout au moins dans le cadre des réactions acide-base et des réactions de formation de complexes minéraux.

Réactions acide-base

L'électrode à hydrogène est indicatrice de l'activité du proton solvaté dans tout le domaine d'acidité du solvant. Le produit ionique du diméthylsulfoxyde est très élevé (pK_i = 33,3). L'extension du domaine par rapport à l'eau se fait essentiellement vers les milieux basiques ; elle est dûe principalement à la réactivité plus élevée des anions dans le diméthylsulfoxyde, conséquences de l'absence de liaisons hydrogène dans le solvant. L'eau ayant un pK_A^{DMSO} voisin de 28, il est nécessaire d'utiliser un solvant parfaitement anhydre si l'on veut disposer de tout le domaine d'acidité en milieu alcalin.

La détermination à partir de l'hypothèse de H. STREHLOW du coefficient d'activité de transfert du proton de l'eau au diméthylsulfoxyde nous a permis de comparer les échelles d'acidité établies dans l'eau et dans le solvant et de montrer l'importance de la solvatation des espèces mises en jeu dans les équilibres acide-base.En résumé,l'une des qualités essentielles du diméthylsulfoxyde dans le domaine de l'acidité est de permettre l'obtention des milieux très basiques difficilement accessibles en pratique.

Réactions de formation de complexes

Les réactions de formation de complexes dans le diméthylsulfoxyde sont

très nombreuses. Nous avons étudié les complexes de l'argent (I) avec les halogénures (Cl^-,Br^-,I^-), les pseudo-halogénures (SCN^-,CN^-,N_3^-), les ions acétate et tétraphénylborate et mis en évidence un certain nombre d'espèces anioniques et cationiques solubles qui n'ont pas leur équivalent en solution aqueuse.

Avec des anions correspondants à des acides faibles dans le diméthylsulfoxyde (acétate et cyanure), quelques cations (Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+})donnent des complexes solubles stables,moléculaire dans le cas de l'acétate, anionique dans le cas du cyanure.

Il faut remarquer que,dans le cas des réactions de formation de complexes, la présence de traces d'eau ne modifie pas de façon sensible le comportement constaté en milieu anhydre.

Les résultats ainsi obtenus dans ces deux domaines (acidité et complexes) nous ont permis de déterminer l'ordre de grandeur de la solvatation de quelques ions et molécules en adoptant l'hypothèse de H. STREHLOW. Nos résultats confirment que les anions sont très peu solvatés dans le diméthylsulfoxyde, de même que dans tous les solvants où les liaisons hydrogène sont négligeables. Si le diméthylsulfoxyde possède cette caractéristique en commun avec tous les solvants dipolaires aprotiques, la forte solvatation des cations dans ce solvant est par contre originale et dûe à la structure particulière de la molécule de diméthylsulfoxyde.

Nous avons pu montrer sur quelques cas particuliers que la détermination des coefficients d'activité de transfert des ions de l'eau au diméthylsulfoxyde conduit effectivement à des données exploitables qui permettent la prévision des réactions dans le solvant. Nous pensons que ce mode de raisonnement peut donner également des résultats fructueux dans le cas de la prévision de réactions chimiques effectuées dans des mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

PARTIE EXPERIMENTALE

- - - - - - - - - - -

I. - SOLVANT

Nous avons utilisé soit le diméthylsulfoxyde technique, soit le diméthylsulfoxyde de qualité pharmaceutique de la S.N.P.A. Dans le premier cas, le solvant a été distillé sous pression réduite à l'abri de l'atmosphère sur une colonne de 1m à remplissage d'hélices de verre, la fraction recueillie passant à 50°C sous 1mm de mercure. Après distillation, ce solvant renferme de 800 à 2000 ppm d'eau. Dans le second cas, le solvant a été directement utilisé après déshydratation. La pureté du diméthylsulfoxyde employé a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse (colonne de PEG 20 M à 20% sur chromosorb W lavé à l'acide).(99)

Technique du dosage K. FISCHER :

La réaction du réactif sur le diméthylsulfoxyde est lente (100). On opère donc en présence d'un solvant support : le méthanol. Le dosage est effectué sur une prise d'essai de 2ml diluée dans 20ml de méthanol absolu. Après neutralisation de l'eau résiduelle du méthanol, on ajoute la prise d'essai de diméthylsulfoxyde puis immédiatement le réactif. Dans ces conditions, on peut considérer que l'on dose effectivement toute l'eau contenue dans le solvant. Cette méthode présente l'inconvénient d'obliger à utiliser un faible volume de diméthylsulfoxyde, ce qui diminue la précision du titrage.

II. - DESHYDRATATION DES SOLUTIONS

La méthode couramment utilisée pour déshydrater le diméthylsulfoxyde est celle de T.B. REDDY (13) (passages répétés du solvant sur de l'alumine activée). Cette méthode est insuffisante lorsque le diméthylsulfoxyde contient un soluté. Nous lui avons préféré le mode de déshydratation par passages sur colonnes de tamis moléculaires LINDE 4 A° qui fournit de meilleurs résultats mais ne permet pas de descendre au-dessous d'une teneur en eau de 200ppm. Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas d'échanges ioniques entre les ions du soluté et ceux du tamis moléculaire. La teneur moyenne en eau des solutions au moment de leur utilisation varie entre 200 et 350 ppm.

Il est possible d'obtenir des solutions rigoureusement exemptes d'eau en utilisant comme agent déshydratant l'anion méthylsulfinyle $CH_3SOCH_2^-$ en présence d'un électrolyte support alcalin. Dans un premier temps, on a la réaction :

$$CH_3SOCH_2^- + H_2O \longrightarrow HO^- + CH_3SOCH_3$$

puis

$$HO^- + M^+ \longrightarrow MOH\downarrow .$$

La disparition de l'eau est suivie par le tracé des courbes intensité-potentiel sur électrode de platine platiné. Toutefois, cette méthode est délicate à mettre en oeuvre. Les solutions anhydres obtenues sont très difficiles à conserver quelles que soient les précautions prises.

III. - REACTIFS

Electrolytes supports : Les perchlorates de lithium, de potassium, de sodium et de tétrabutylammonium (rigoureusement exempt de sels alcalins) sont des produits G.F. SMITH, le chlorure de lithium un produit MERCK, les halogénures d'ammonium quaternaire des produits EASTMAN-KODAK ; le fluoborate de potassium

a été préparé par nos soins. Tous les autres produits utilisés comme électrolyte support sont des produits PROLABO pour analyse.

Acides et bases : Tous les produits employés sont des produits " pour analyse " ou des produits purs. Leur provenance est indiquée dans les tableaux VIII et IX, la lettre désignant la maison d'origine et l'indice la qualité du produit (I pour les produits " pour analyse ", II pour les produits purs).; a) FLUKA, b) EASTMAN-KODAK, c) MERCK, d) PROLABO, e) B.D.H ; l'acide dihyro-2-5 phtalique nous a été fournir par M. COURTOT, la pyrrolidine est un produit SCHUCHARDT.

L'anion méthylsulfinyle est préparé par action de l'hydrure de sodium pulvérulent (FLUKA) sur le diméthylsulfoxyde préalablement déshydraté sur tamis moléculaire LINDE 4 A°. La manipulation est effectuée sous pression réduite (0,2 mm de mercure), la température ne dépassant jamais 50°C.

Complexes : Les halogénures et le perchlorate de tétraéthylammonium sont des produits EASTMAN-KODAK, l'acétate de lithium, les perchlorates de plomb et de cadmium des produits G.F. SMITH, le nitrate de thallium et l'iode des produits PROLABO. Les cyanure, thiocyanate, azoture et tétraphénylborate de tétraéthylammonium ont été préparés au laboratoire par double décomposition dans l'alcool éthylique absolu à partir du chlorure de tétraéthylammonium et du sel de potassium (ou de sodium) correspondant.

Gaz : L'azote et l'hydrogène (qualité U) proviennent de la Société L'AIR LIQUIDE.

IV. - INSTRUMENTATION

Potentiométrie : nous avons utilisé un millivoltmètre électronique SOLEA type S6 (permettant de mesurer ± 3,6 V à 0,001 V près).

Conductimétrie : Les titrages conductimétriques ont été suivis avec l'appareil SOLEA type CD 7A de haute précision.

Courbes intensité-potentiel : nous avons utilisé le montage classique à trois électrodes (24). Le potentiel de l'électrode indicatrice est imposé par un potentiostat SOLEA type PRT 2000, piloté par un moteur synchrovolt.Les courbes sont enregistrées sur un graphispot G.R.S.O. SEFRAM. Un millivoltmètre électronique SOLEA type S6 permet de mesurer le potentiel de l'électrode indicatrice. Nous avons utilisé des vitesses de polarisation de 50 ou 100 mV par mn.

Voltammétrie cyclique : Le montage comprend un potentiostat PRT 2000 piloté par un générateur de signaux SOLEA type GSTP. Les courbes sont enregistrées sur un enregistreur XY Luxytrace SEFRAM. Un multimètre numérique C.R.C. type MN 191 incorporé dans le circuit de l'électrode indicatrice permet de noter les potentiels à tout instant.

Cellule : La cellule à double paroi est maintenue à température constante (26°C) au moyen d'un thermostat à circulation HAAKE type Fe. Son couvercle est muni de cinq rodages femelles 14-10. Le rodage central permet l'introduction de l'électrode indicatrice tournante entraînée par un moteur synchrone à variateur continu de vitesse PROLABO. La vitesse de rotation utilisée est de 600 tours/minute. Les rodages latéraux permettent le montage des deux autres électrodes et celui du tube d'arrivée de gaz.

V. - ELECTRODES

Electrode de référence : Elle est constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution de $AgCl_2^-$ 0,001 M, LiCl 0,1 M.

L'argent (I) est introduit par oxydation électrolytique à intensité constante (1 m A) du fil d'argent(solution LiCl 0,1 M). Pour éviter la diffusion des ions chlorure, le compartiment de l'électrode de référence est reliée à la cellule d'électrolyse par un pont liquide (solution de perchlorate de lithium 0,1 M) terminé par deux disques de verre fritté N° 4.

Electrodes indicatrices : Ce sont des électrodes à disque de diamètre 0,8mm (3mm dans le cas du graphite). Dans le cas du platine poli, de l'argent et du graphite la surface active de l'électrode est régénérée après chaque tracé de courbe.

Le platine et l'argent sont des métaux purs, le graphite vitreux (qualité V 10) provient de la Société CARBONE-LORRAINE.

L'électrode de mercure est une électrode de platine amalgamé selon la technique de J.A. COX et Coll. (101)

Les électrodes de thallium, cadmium et plomb sont des électrodes à disque, le dépôt du métal étant obtenu par électrolyse à potentiel contrôlé sur une âme de platine (0,10 m A pendant 10 mn).

Les solutions électrolysées contiennent soit du $TlNO_3$, soit du $Pb(ClO_4)_2$, soit du $Cd(ClO_4)_2$ 0,1 M.

Il est nécessaire de dégazer les solutions avant l'électrolyse (l'oxygène est électroactif) et de les maintenir sous atmosphère inerte pendant la durée de l'opération.

Electrode à hydrogène : Les essais répétés de platinage dans le diméthylsulfoxyde et dans l'eau nous ont conduit à adopter finalement le platinage en milieux aqueux, le dépôt de noir de platine étant plus adhérent dans ce dernier cas. Les résultats obtenus sont identiques à ceux que donne une électrode platinée dans le diméthylsulfoxyde, bien que les équilibres soient atteints plus lentement en particulier en milieu acide faible (pK_A >10). Le bain de platinage utilisé est le suivant : 1g de $PtCl_4$ dans 30ml d'eau distillée.

Le platinage de l'électrode a été réalisé par électrolyse de la solution à densité de courant constante (10 mA/cm^2) pendant 3 minutes. L'électrode est ensuite rincée à l'eau et à l'alcool absolu puis séchée à l'air chaud.

A N N E X E

Méthode de calcul utilisée pour la détermination des constantes de deux équilibres simultanés.

Soient les équilibres simultanés suivants se produisant lors du titrage d'une solution du corps A de concentration c_o par une solution du corps B de concentration xc_o

$$3A + B \rightleftharpoons A_3B$$
$$2A_3B + B \rightleftharpoons 3A_2B$$

En tenant compte des bilans stoechiométriques et des constantes d'équilibre, les concentrations des espèces à l'équilibre $|A|$, $|B|$, $|A_2B|$ et $|A_3B|$ vérifient les équations suivantes :

$$c_o = |A| + 3\,|A_3B| + 2\,|A_2B|$$
$$xc_o = |B| + |A_3B| + |A_2B|$$

$$\beta_{21} = \frac{|A_2B|}{|A|^2|B|}$$

$$\beta_{31} = \frac{|A_3B|}{|A|^3|B|}$$

c'est-à-dire :

$$c_o = |A| + 3\,\beta_{31}|A|^3|B| + 2\,\beta_{21}|A|^2|B| \qquad (1)$$

$$xc_o = |B| + \beta_{21}|A|^3|B| + \beta_{21}|A|^2|B| \qquad (2)$$

Si l'on pose

$$X = c_o^{\,2}|B|\beta_{31}$$

$$Y = c_o|B|\beta_{21}$$

et si l'on admet que $|B|$ est négligeable devant $|A_2B|$ et $|A_3B|$ les équations (1) et (2) deviennent :

$$3|A|^3 X + 2c_o Y|A|^2 + c_o^{\,2}|A| - c_o^{\,3} = 0 \qquad (1')$$

$$|A|^3 X + c_o Y|A|^2 - xc_o^{\,3} = 0 \qquad (2')$$

Les valeurs de x et de c_o sont connues, celle de $|B|$ peut être mesurée, il reste donc trois inconnues $|A|$, β_{21} et β_{31}. On peut pour un autre couple de valeurs de x et de c_o (x' et c_o') mesurer $|B|'$ et obtenir deux équations faisant intervenir trois inconnues $|A|'$, β_{21} et β_{31}. Nous aurons alors un système de quatre équations à quatre inconnues ($|A|$, $|A|'$, β_{21} et β_{31}) en principe soluble donc permettant l'obtention de β_{21} et β_{31}.

Le système (1') - (2') peut être mis sous la forme :

$$X|A|^3 + c_o Y|A|^2 - xc_o^{\,3} = 0 \qquad (1'')$$

$$Y|A|^2 - c_o|A| + (1-3x)\,c_o^{\,2} = 0 \qquad (2'')$$

Si l'on pose $|A| = ac_o$, ce système devient :

$$X\,a^3 + Y\,a^2 - x = 0$$

$$Y\,a^2 - c_o\,a + (1-3x) = 0$$

a peut être éliminé entre ces deux équations en prenant le déterminant de SYLVESTER.

$$\begin{vmatrix} X & Y & 0 & -x & 0 & 0 \\ 0 & Y & -1 & 1-3x & 0 & 0 \\ 0 & X & Y & 0 & -x & 0 \\ 0 & 0 & Y & -1 & 1-3x & 0 \\ 0 & 0 & X & Y & 0 & -x \\ 0 & 0 & 0 & Y & -1 & 1-3x \end{vmatrix} = 0$$

qui se réduit après calcul à :

$$\begin{vmatrix} X^2 + X & (1-3x)\,X & -xY \\ Y & 1 & 1-3x \\ -(1-3x)X & (1-2x)\,Y & x \end{vmatrix} = 0$$

soit en développant :

$$(1-3x)^3\,X^2 + ((1-3x)\,Y - x)\,X + ((1-2x)^2\,Y - x)\,Y^2 = 0$$

On procède à un changement de variable en posant :

$$p\,\frac{1}{(1-3x)^2}\,,\ q = \frac{-x}{(1-3x)^3} = \beta \text{ et } \alpha = \frac{(1-2x)^2}{(1-3x)^3}$$

ce qui donne :

$$X^2 + (p\,Y + q)\,X + (\alpha Y + \beta)\,Y^2 = 0$$

Pour une autre valeur de x, l'on obtient des valeurs correspondantes notées p', q',α' et β' .

Par ailleurs $X = c_o \beta_{31} |B|$

$X' = c_o \beta_{31} |B|'$

si $\theta = \frac{|B|'}{|B|}$, nous obtenons

$X' = \theta X$

$Y' = \theta Y$

L'équation :

$$X'^2 + (p' Y' + q') X' + (\alpha' Y' + \beta') Y'^2 = 0$$

devient

$$\theta^2 X^2 + (p'\theta Y + q') \theta X + (\alpha'\theta Y + \beta') \theta^2 Y^2 = 0$$

soit $X^2 + (p'Y + \frac{q'}{\theta}) X + (\alpha'\theta Y + \beta') Y^2 = 0$

Il faut donc résoudre le système d'équations :

$$X^2 + (pY + q) X + (\alpha Y + \beta) Y^2 = 0$$

$$X^2 + (p'Y + \frac{q'}{\theta}) X + (\alpha' \theta Y + \beta') Y^2 = 0$$

On pose alors :

$$\tilde{p} = p - p' \quad ; \quad \tilde{q} = q - \frac{1}{\theta} q' \quad ; \quad \tilde{\alpha} = \alpha - \theta\alpha' \quad ; \quad \tilde{\beta} = \beta - \beta' = q - q'$$

ce qui transforme le système précédent en :

$$(\tilde{p} Y + \tilde{q}) X + (\tilde{\alpha} Y + \tilde{\beta}) Y^2 = 0$$

$$X^2 + (p Y + q) X + (\alpha Y + \beta) Y^2 = 0$$

d'où :

$$X = - \frac{\tilde{\alpha}Y + \tilde{\beta}}{\tilde{p}Y + \tilde{q}} Y^2$$

et

$$U_4 Y^4 + U_3 Y^3 + U_2 Y^2 + U_1 Y + U_\circ = 0$$

avec

$$U_4 = (\tilde{\alpha})^2$$
$$U_3 = \tilde{p}\,(\alpha\tilde{p} - \tilde{\alpha}p) + 2\tilde{\alpha}\tilde{\beta}$$
$$U_2 = \tilde{p}\,(q\,(\tilde{p} - \tilde{\alpha}) + 2\,\alpha\tilde{q} - \tilde{\beta}p) + (\tilde{\beta})^2 - \tilde{\alpha}\tilde{p}q$$
$$U_1 = \tilde{q}\,(q\,(2\tilde{p} - \tilde{\alpha}) + \alpha\tilde{q} - \tilde{\beta}p) - \tilde{p}\tilde{\beta}\,q$$
$$U_\circ = q\tilde{q}\,(\tilde{q} - \tilde{\beta})$$

On calcule ces valeurs $U_\circ$, U_1, U_2, U_3 et U_4 et l'on résoud l'équation du quatrième degré en Y.

A chaque solution $Y_\circ$ de cette équation correspond une valeur de X, $X_\circ$ telle que :

$$X_\circ = - \frac{\tilde{\alpha}Y + \tilde{\beta}}{\tilde{p}Y + \tilde{q}} Y_\circ^2$$

On ne retient que les valeurs positives de $Y_\circ$ et de $X_\circ$ qui correspondent à des valeurs de β_{21} et β_{31} positives

$$\beta_{21} = \frac{Y_\circ}{c_\circ |B|} \qquad \beta_{31} = \frac{X_\circ}{c_\circ^2 |B|}$$

Le programme correspondant à ce calcul a été transcrit en langage BASIC afin de pouvoir utiliser un calculateur. Il est joint en annexe(" Programme MANDA ").

PROGRAMME "MANDA"

```
5 READ C,M1
10 FOR I=1 TO M1
15 READ B(I),D(I)
21 LET Z5=2.30258512
23 LET  B(I)=EXP(-D(I)*Z5)
24 NEXT I
25 DEF FNA(Y)=((1-2*X)↑2)/((1-3*X)↑3)
30 DEF FNQ(Y)=-Y/((1-3*X)↑3)
35 DEF FNP(X)=(1-3*X)↑(-2)
40 LET J=1
41 PRINT
42 LET K=J+1
43 LET K2=0
44 PRINT
45 LET A=FNA(B(J))
50 LET P=FNP(B(J))
55 LET Q=FNQ(B(J))
60 LET A2=A-FNA(B(K))*B(K)/B(J)
65 LET M=Q-FNQ(B(K))
70 LET P2=P-FNP(B(K))
75 LET Q2=Q-FNQ(B(K))*B(J)/B(K)
80 LET U4=A2↑2
85 LET U3=P2*(A*P2-P*A2)+2*A2*M
90 LET U2=P2*(Q*(P2-A2)+2*A*Q2-M*P)+M↑2-A2*P2*Q
95 LET U1=Q2*(Q*(2*P2-A2)+A*Q2-M*P)-P2*M*Q
100 LET U0=Q*Q2*(Q2-M)
105 DEF FNF(Y)=(((U4*Y+U3)*Y+U2)*Y+U1)*Y+U0
110 DEFFND(Y)=((4*U4*Y+3*U3)*Y+2*U2)*Y+U1
122 LET L=0
124 LET N=0
125 LET N=N+1
126 IF N=55 THEN207
140 LET D=FNF(Y)/FND(Y)
145 LETY=Y-D
150 IF ABS(D)>.0001 THEN 125
155 LET X=-(Y↑2)*(A2*Y+M)/(P2*Y+Q2)
160 LET W2=Y/(C*B(J))
165 LET W3=X/(C*C*B(J))
170 PRINT J;K;"      B2=";W2,"B3=";W3
171 IF K2>0 THEN184
172 LET V2=U3+Y*U4
173  LET V1=U2+Y*V2
174 LET V0=U1 +Y*V1
175 DEFFNS(X)=((U4*X+V2)*X+V1)*X+V0
176 DEFFNZ(X)=(4*U4*X+2*V2)*X+V1
177 LET Y=1000
178 LET E=FNS(Y)/FNZ(Y)
179 LET Y=Y-E
180 IF ABS(E)>.0005 THEN178
181 LET K2=K2+1
183 GØ TØ 125
184 IF K2>1 THEN 203
185 LET B1=V2+Y*U4
186 LET B0=V1+Y*B1
187 LET D2=(B1)↑2-4*U4*B0
188 IF D2<0 THEN207
189 DATA  c₀ , nombre d'expériences
190 DATA  xᵢ , colog(B)ᵢ .
191 DATA
192 DATA
200 LET Y=(-B1-SQR(D2))/(2*U4)
201 LET K2=K2+1
0202 GØ TØ 125
203 IF K2>2 THEN 207
204 LET Y=(-B1+SQR(D2))/(2*U4)
205 LET K2=K2+1
206 GØ TØ 125
207 IF K<M1 THEN 210
208 LET J=J+1
209 GØ TØ 41
210 LET K=K+1
211 GØ TØ 43
```

BIBLIOGRAPHIE

1. - C. AGAMI, Bull.Soc.chim., 1965, p.1021.
2. - D. MARTIN, A. WEISE et H.J. NICLAS, Angew.Chem.internat.Edit., 1967, 6, p 318.
3. - F. MADAULE-AUBRY, Bull.Soc.chim., 1966, p.1456.
4. - A.J. PARKER, Quarterly Rev., 1962, 16, p.163.
5. - A.J. PARKER, Chem.Rev., 1969, 69 , p.1.
6. - V. GUTMANN, Coordin. Chem.Rev., 1967, 2, p.239.
7. - V. GUTMANN, Quart.Rep.Sulf.Comp., 1968, 3 (2), p.169.
8. - V. GUTMANN, "Coordination chemistry in Non aqueous Solutions ", "Springer-Verlug ", Editeur. 1968.
9. - R.G. PEARSON, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, p.3533.
10. - J.N. BUTLER, J.electroanal.Chem., 1967, 14, p.89.
11. - J.P. MOREL, Bull.Soc.chim., 1968, p.896.
12. - P.G. SEARS, G.R. LESTER et R.L. DAWSON, J.phys.Chem., 1956, 60, p.1433.
13. - T.B. REDDY, Thèse, Minnesota, U.S.A., 1960.
14. - V.A. PLESKOV, J.phys.Chem. (U.R.S.S.), 1948, 22, p.351.
15. - C.D. RITCHIE et R.E. USCHOLD, J.amer.chem.Soc., 1967, 89, p.1722.
16. - L.D. Mc KEEVER et R.W. TAFT, J.amer.chem.Soc., 1966, 88, p.4544.
17. - R.F. DAPO et C.K. MANN, Anal.Chem., 1963, 35, p.677.
18. - M. LE DEMEZET, C.L. MADEC et M. L'HER, Bull.Soc.chim., (à paraître).
19. - D.R. COGLEY et J.N. BUTLER, J. electrochem.Soc., 1966, 113, p.1074.
20. - W.H. SMYRL et C.W. TOBIAS, J. electrochem.Soc., 1968, 115, p.33.
21. - D.L. Mc MASTERS, R.B. DUNLAP, J.R. KUEMPEL, L.W. KREIDER et T.R. SHEARER, Anal.Chem., 1967, 39, p.103.
22. - F. RALLO et G. CECCARONI, Ricerca.Sci., 1968, 38, p.1067.
23. - H.E. ZITTEL et E.J. MILLER, Anal.Chim.Acta., 1967, 37, p.141.
24. - J.P. BILLON, J.electroanal.Chem., 1960, 1, p.486.
25. - G. CAUQUIS et D. SERVE, Bull.Soc.chim., 1966, p.302.
26. - M. C. GIORDANO, J.C. BAZAN et A.J. ARVIA, Electrochim.Acta., 1966,11, p.745.
27. - D.E. O'CONNOR et W.I. LYNESS, J.org.Chem., 1965, 30, p.1620.
28. - E.J. COREY et M. CHAYKOVSKY, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, p.1345.

29. - J. COURTOT-COUPEZ et M. LE DEMEZET, Bull.Soc.chim., 1967, p.4749.
30. - W.H. SHYRL et C.W. TOBIAS, J.electrochem.Soc., 1966, 113, p.754.
31. - R.T. BURRUS, Thèse, Tennessee, U.S.A. 1962.
32. - D.T. SAWYER et J.L. ROBERTS Jr., J.electroanal.Chem., 1966, 12, p.90.
33. - J.C. ROBERTS Jr. et D.T. SAWYER., J.electroanal.Chem., 1965, 9, p.1.
34. - L.V. HAYNES et D.T. SAWYER, Anal.chem., 1967, 39, p.332.
35. - J.L. JONES et H.A. FRITSCHE, J.electroanal.Chem., 1966, 12, p.334.
36. - A. LYALL, H.N. SEIGER et R.C. SHAIR, Résultats non publiés cités par J.N. BUTLER (10).
37. - G. SCHÖBER et V. GUTMANN, Advances in Polarography : Proceedings 2nd. International Congress, Cambridge, 1959, 3, p.940. Pergamon Press, Londres 1960.
38. - R. PAYNE., J.phys.Chem., 1967, 71, p.1518.
39. - E.L. JOHNSON, K.H. POOL et R.E. HAMM, Anal.Chem., 1967, 39, p.888.
40. - G. SCHOËBER, Abhandl.Deut.Akad.Weiss Berlin, Kl.Chem., Geol.,Biol., 1964, 1, p.496.
41. - E. JACOBSEN, J.L. ROBERTS Jr et D.T. SAWYER, J.electroanal.Chem., 1968, 16, P.351.
42. - E. JACOBSEN et D.T. SAWYER, J.electroanal.Chem., 1968, 16, p.361.
43. - A.D. GOOLSBY et D.T. SAWYER, Anal.Chem., 1968, 40, p.83.
44. - J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER, Bull.Soc.chim., 1969, p.675.
45. - C. DELAIGUE-SINICKI, Thèse, Lyon 1969.
46. - M. BREANT, M. BAZOUIN, C. BUISSON, M. DUPIN et J.M. REBATTU,Bull. Soc.chim., 1968, p.5065.
47. - J.B. HEADRIGE, D. PLETCHER et M. CALLINGHAM, J.chem.Soc.,série A, 1967, p.684.
48. - I.M. KOLTHOFF et T.B. REDDY, Inorg.chem., 1962, 2, p.189.
49. - G.C. PRICE et M.C. WHITING, Chem. and Ind., 1963, p.775.
50. - a) R. STEWART et J.P. O'DONNELL, Canad.J.Chem.,1964, 42, p.1681.
b) D. DOLMAN et R. STEWART,Canad.J.Chem., 1967, 45, p.911.

51. - a) E.C. STEINER et J.M. GILBERT, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, p.3054.
b) E.C. STEINER et J.M. GILBERT, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, p.382.
c) E.C. STEINER et J.D. STARKEY, J.amer.chem.Soc., 1967, 89, p.2751.
d) E.C. STEINER, J.D. STARKEY, J.M. TRALMER et R.O. TRUCKS, Amer.chem.Soc. Div.Petrol.chem.Prepints., 1967, C-11, p.12.

52. - a) K. BOWDEN et A.F. COCKERILL, Chem.Comm ., 1967, p.989.
b) K. BOWDEN, A. BUCKLEY et R. STEWART, J.amer.chem.Soc., 1966, 88,p.947.

53. - a) C.D. RITCHIE et R.E. USCHOLD, J.amer.chem.Soc., 1967, 89, p.1721.
b) C.D. RITCHIE et R.E. USCHOLD, J.amer.chem.Soc., 1967, 89, p.2752.
c) C.D. RITCHIE et R.E. USCHOLD, J.amer.chem.Soc., 1968, 90, p.2821.

54. - I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI Jr et S. BHOWMIK, J.amer.chem.Soc., 1968, 90, p.23.

55. - T. JASINSKI et K. STEFANIUK, Chem.Anal., 1965, 10, p.211.

56. - C. JAMBON, Thèse, Lyon, 1968.

57. - J. COURTOT-COUPEZ et M. LE DEMEZET, C.R. Acad.Sci., 1968, 266 série C, p.1438.

58. - H.M. KOEPP, H. WENDT et H. STREHLOW, Z. Elektrochem., 1960, 64, p.483.

59. - E.J. COREY et M. CHAYAROVSKY, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, p.1345.

60. - R. STEWART et J.R. JONES, J.amer.chem.Soc., 1967, 89, p.5069.

61. - J.H. DYMOND, J.phys.Chem., 1967, 71, p.1829.

62. - J. COURTOT-COUPEZ et M. LE DEMEZET, Bull.Soc.chim., 1969, p.1033.

63. - I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI Jr., J.amer.chem.Soc., 1968, 90, p.5961.

64. - R. GABORIAUD, J.Chim.phys., 1968, p.1155.

65. - R.G. BATES " Acidity fonctions for amphiprotic media " in " The Chemistry of Non-Aqueous Solvents ", Vol.I, J.J. LAGOWSKI ed., Academic Press, New-York and London, 1966, p.97.

66. - M. BOUCHET, Diplôme d'Etudes Supérieures, Pau, 1966.

67. - N.A. RUMBAUT et H.L. PEETERS, Bull.Soc.chim. belges., 1967, 76,p.33.

68. - R. ALEXANDER, E.C.F. KO, Y.C. MAC et A.J. PARKER, J.amer.chem.Soc., 1967, 89, p.3703.

69. - T.C. LUEHRS, R.T. IWAMOTO et J. KLEINBERG, Inorg.Chem., 1966, 5, p.201.

70. - D.C. LUEHRS et K. ABATE, J.inorg.nucl.Chem., 1968, 30, p.549.
71. - J.C. SYNOTT et J.N. BUTLER, J.phys.Chem., 1969, 73, p.1470.
72. - I.U.P.A.C. ; Manual of Physico-chemical Symbols and Terminology. Butterworths Scientific Publications, London, 1959, p.4.
73. - Notice technique sur le diméthylsulfoxyde. Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Lacq, France.
74. - J. COURTOT-COUPEZ, C. MADEC et M. LE DEMEZET, C.R. Acad.Sci., 1969, série C, 268, p.1856.
75. - J.E. Mc CLURE et G.A. RECHNITZ, Anal.Chem., 1966, 38, p.136.
76. - Stability constants of Metal-Ion Complexes, The chemical Society, London, 1964.
77. - A.J. PARKER et R. ALEXANDER, J.amer.chem.Soc., 1968, 90, p.3313.
78. - F.W. HILLER et J.H. KRUEGER, Inorg.Chem., 1967, 6, p.528.
79. - J.H. KRUEGER, Inorg.Chem., 1966, 5, p.132.
80. - P. KLAEBOE, Acta.chem. Scand., 1964, 18, p.27.
81. - M.C. GIORDANO, J.C. BAZAN et A.J. ARVIA, J.inorg.nucl.Chem., 1966, 28,p.1209.
82. - B. MUSULIN, W.J. JONES et M.J. BLEEM, J.inorg.nucl.Chem., 1964, 26, p.239.
83. - T. SODA et J.H. HILDEBRAND, J.phys.Chem., 1967, 71, p.4561.
84. - R.S. DRAGO, B. WAYLAND et R.L. CARLSON, J.amer.chem.Soc., 1963, 85, p.3125.
85. - H.A. BENESI et J.H. HILDEBRAND, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, p.2273.
86. - S. TRIBALAT et M. GRALL, C.R. Acad.Sci., 1969, 269, série C, p.83.
87. - E. GRUNWALD, F. BAUGHMAN et G. KOHNSTAM, J.amer.chem.Soc., 1960, 82, p.5801.
88. - H. STREHLOW, in " The chemistry of Non-Aquous Solvents " Vol I., J.J. LAGOWSKI ed., Academic Press., New-York and London, 1966, p.129.
89. - V.A. PLESKOV, Usp.Khim., 1947, 16, p.254.
90. - N.A. IZMAILOV, Zh.fiz.Khim., 1960, 64, p.2414.
91. - A. LAOUENAN, Rapport de D.E.A., Brest, Octobre 1968.
92. - H. MATSUDA et Y. AYABE, Z. Elektrochem., 1955, 59, p.494.
93. - C.L. de LIGNY, M. ALFENAAR et N.G. VAN DER VEER, Rec.Trav.Chim., 1968, 87, p.585.
94. - G. CHARLOT, D. BEZIER et J. COURTOT-COUPEZ, Selected constants oxidation reduction potentiels, Pergamon Press, 1958.

95. - J. COURTOT-COUPEZ, A. LAOUENAN et M. LE DEMEZET, C.R. Acad.Sci., 1968, 267, série C, p.1475.

96. - J.C. BARDIN, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Paris, 1968.

97. - M. SALOMON, J. Electrochem.Soc., 1969, 116, p.1392.

98. - D. BOZEC. Communication personnelle.

99. - Rapport interne S.N.P.A. Janvier 1965, " Méthodes d'analyse du D.M.S.O. ".

100. - M.R. LINDBECK et H. FREUND, Anal.Chem., 1965, 37, p.1647.

101. - A.M. HARTLEY, A.G. HIEBERT et J.A. COX, J. electroanal.Chem., 1968, 17, p.81.

Vu et permis d'imprimer.

BREST, le 6 Janvier 1970

Le Doyen

J. QUERRE